

(19)



Europäisches Patentamt
European Patent Office
Office européen des brevets



(11)

EP 0 824 113 B1

(12)

EUROPÄISCHE PATENTSCHRIFT

(45) Veröffentlichungstag und Bekanntmachung des
Hinweises auf die Patenterteilung:
20.06.2001 Patentblatt 2001/25

(51) Int Cl.7: **C08F 4/603, C08F 10/00**

(21) Anmeldenummer: **97113406.9**

(22) Anmeldetag: **04.08.1997**

(54) **Geträgertes Katalysatorsystem, Verfahren zu seiner Herstellung und seine Verwendung zur Polymerisation von Olefinen**

Supported catalyst, process for its preparation and its use in olefin polymerization

Système catalytique sur support, procédé pour sa préparation et son utilisation pour la polymérisation d'oléfines

(84) Benannte Vertragsstaaten:
AT BE DE ES FR GB IT NL

(30) Priorität: **13.08.1996 DE 19632557**
28.08.1996 DE 19634703

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:
18.02.1998 Patentblatt 1998/08

(73) Patentinhaber: **Basell Polyolefine GmbH**
77694 Kehl (DE)

(72) Erfinder:

- **Fritze, Cornelia, Dr.**
60529 Frankfurt (DE)
- **Küber, Frank, Dr.**
61440 Oberursel (DE)
- **Bohnen, Hans, Dr.**
65527 Niedernhausen (DE)

(56) Entgegenhaltungen:

WO-A-95/24268	WO-A-96/28480
WO-A-96/41808	US-A- 5 347 024
US-A- 5 447 895	US-A- 5 496 960

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist. (Art. 99(1) Europäisches Patentübereinkommen).

EP 0 824 113 B1

Beschreibung

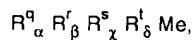
[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein geträgertes Katalysatorsystem, das vorteilhaft bei der Olefinpolymerisation eingesetzt werden kann und mindestens ein Metallocen, einen Träger und einen Cokatalysator, der kein Alumin

[0002] Verfahren zur Herstellung von Polyolefinen mit Hilfe von löslichen, homogenen Katalysatorsystemen sind bekannt, bestehend aus einer Übergangsmetallkomponente vom Typ eines Metallocens und einer CokatalysatorKomponente vom Typ eines Alumin

[0003] Bei Polymerisationsverfahren mit löslichen, homogenen Katalysatorsystemen bilden sich starke Beläge an Reaktorwänden und Rührer aus, wenn das Polymer als Feststoff anfällt. Diese Beläge entstehen immer dann durch Agglomeration der Polymerpartikel, wenn Metallocen und/oder Cokatalysator gelöst in der Suspension vorliegen. Derartige Beläge in den Reaktorsystemen müssen regelmäßig entfernt werden, da diese rasch erhebliche Stärken erreichen, eine hohe Festigkeit besitzen und den Wärmeaustausch zum Kühlmedium verhindern. Weiterhin sind homogene Katalysatorsysteme nicht für die Herstellung von Polyolefinen in der Gasphase einsetzbar.

[0004] Zur Vermeidung der Belagsbildung im Reaktor sind geträgerte Katalysatorsysteme vorgeschlagen worden, bei denen das Metallocen und/oder der Cokatalysator auf einem anorganischen Trägermaterial fixiert werden.

[0005] Aus der EP-A-287 666 ist ein Verfahren zur Polymerisation von Olefinen in Gegenwart eines Katalysators bekannt, der aus einer Verbindung eines Übergangsmetalls, eines anorganischen Trägers, eines Alumin



worin R^{α} eine Cycloalkadienylgruppe bedeutet, R^{β} , R^{χ} und R^{δ} gleich oder verschieden sind und jeweils eine Cycloalkadienylgruppe, eine Arylgruppe, eine Alkylgruppe, eine Arylalkylgruppe, ein Halogenatom oder ein Wasserstoffatom bedeuten, Me Zirkonium, Titan oder Hafnium bedeutet, α , β , χ und δ 0, 1, 2 oder 3 sind und $\alpha + \beta + \chi + \delta = 4$ ist. Mit diesem Verfahren werden Polymere mit einem geträgerten Metallocen/Alumin

[0006] Aus der EP-A-336 593 ist ein Verfahren zur Herstellung eines mit einem Träger versehenen Metallocen/Alumin

[0007] Alumin

[0008] Die Synthese kationischer Alkylkomplexe gelingt durch

a) Protolyse von Metallocenverbindungen mit beispielsweise schwach sauren Ammoniumsalzen des sehr stabilen, nicht basischen Tetra(pentafluorophenyl)-boratanions (z.B. $[\text{PhMe}_2\text{NH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$),

b) durch Abstraktion einer Alkylgruppe aus Metallocenverbindungen mit Hilfe von starken Lewis-Säuren, wobei als Lewis-Säuren sowohl Salze der Form $(\text{Ph}_3\text{C}^+\text{BR}_4^-)$ als auch starke, neutrale Lewis-Säuren wie $\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_3$ dienen können oder durch

c) Oxidation von Metallocendialkyl-Komplexen mit beispielsweise AgBPh_4 oder $[\text{Cp}_2\text{Fe}][\text{BPh}_4]$.

[0009] In EP-A-427697 wird die Synthese von kationischen Metallocenkatalysatoren durch Alkylabstraktion von einer Metallocenalkylverbindung mittels Tris(pentafluorophenyl)boran beansprucht. Ein Verfahren zur Herstellung von Salzen der allgemeinen Form $\text{LMX}^+ \text{XA}^-$ nach dem oben beschriebenen Prinzip wird in EP-A-520732 beansprucht.

[0010] EP-A-558158 beansprucht zwitterionische Katalysatorsysteme, die aus Metallocendialkyl-Verbindungen und Salzen der Form $[\text{R}_3\text{NH}]^+[\text{BPh}_4]^-$ dargestellt werden. Die Umsetzung eines solchen Salzes mit z.B. $\text{Cp}^*_2\text{ZrMe}_2$ liefert durch Protolyse unter Methanabspaltung intermediär ein Zirkonocenmethylkation. Dieses reagiert über C-H-Aktivie-

nung zum Zwitterion $\text{Cp}^+_2\text{Zr}^{2+}-(\text{m-C}_6\text{H}_4)\text{-BPh}_3^-$ ab.

[0011] Nach diesem Reaktionsprinzip entsteht nach der Protolyse einer Metallocendialkylspezies mit einem perfluorierten $[\text{R}_3\text{NH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$ -Salz im ersten Schritt ebenfalls eine kationische Spezies, wobei nun die Folgereaktion (C-H-Aktivierung) zu zwitterionischen Komplexen nicht möglich ist. Es entstehen so Salze der Form $[\text{Cp}_2\text{Zr-R-RH}]^+[\text{B}(\text{C}_6\text{F}_5)_4]^-$. In US-A-5348299 werden entsprechende Systeme beansprucht, wobei Dimethylaniliniumsalze mit perfluorierten Tetraphenylboratanionen verwendet werden. Die Trägerung solcher Systeme dient einer besseren Morphologie des Polymers und wird in WO 9109882 beschrieben.

[0012] In DE 4 431 837 wird ein geträgertes Metallocen-Katalysatorsystem beansprucht, erhältlich durch das Aufbringen einer Mischung aus mindestens einem Metallocenkomplex und mindestens einer Metallverbindung auf einen Träger, der gegebenenfalls vorbehandelt sein kann und anschließender Aktivierung durch Umsetzung mit einer Lösung oder Suspension einer metallocen-implantationsbildenden Verbindung. Diese Katalysatorsysteme zeichnen sich dadurch aus, daß sie zu einem beliebigen Zeitpunkt aktivierbar sind.

[0013] In EP-A-627 448 wird ein geträgerter ionischer Metallocen-Katalysator für die Polyolefinherstellung beansprucht. Dieser Katalysator besteht aus einem Metallocen der 4. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente und einem ionischen Aktivator und eignet sich für die Polymerisation von Olefinen ohne Aluminoxan als Cokatalysator.

[0014] In WO 95 14 044 ist ein geträgertes Katalysatorsystem aus den Komponenten a) Monocyclopentadienylkomplex der 4. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, b) ionischer Aktivator und c) geträgerter metallorganische Verbindung, wobei a) und b) optimal auch separat von c) geträgert sein können. Dieses Katalysatorsystem eignet sich zur Polymerisation von Olefinen ohne eine Aluminoxan-Verbindung als Cokatalysator.

[0015] Die Aufgabe der vorliegenden Erfindung liegt darin, ein geträgertes Katalysatorsystem mit dem Polymere mit hoher Aktivität erhalten werden und ein umweltschonendes und wirtschaftliches Verfahren zur Herstellung der Polymere bereitzustellen, das auf die Verwendung eines großen Überschusses an Cokatalysator verzichtet.

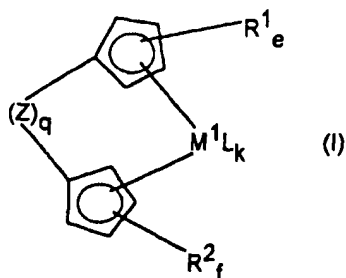
[0016] Die der vorliegenden Erfindung zugrundeliegende Aufgabe wird durch ein Katalysatorsystem gemäß Anspruch 1 gelöst, das mindestens eine Übergangsmetallverbindung wie ein Metallocen, mindestens einen Träger und mindestens einen Cokatalysator, der kein Aluminoxan beinhaltet, enthält, wobei Übergangsmetallverbindung und Cokatalysator am Träger nicht kovalent gebunden sind.

[0017] Das Katalysatorsystem wird erfindungsgemäß hergestellt, indem mindestens eine Übergangsmetallverbindung wie ein Metallocen, mindestens ein Träger und mindestens ein Cokatalysator gemischt werden.

[0018] Als Metallocenkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann grundsätzlich jedes Metallocen dienen. Bevorzugt sind chirale Metallocene. Darüber hinaus können weitere Substituenten, wie z. B. Halogen-, Alkyl-, Alkenyl-, Alkoxy-, Aryl- oder Alkylaryl-Gruppen an das Metallzentralatom gebunden sein. Das Metallzentralatom ist bevorzugt ein Element der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, insbesondere aus der IV. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, wie Ti, Zr oder Hf. Unter Cyclopentadienylligand sind unsubstituierte Cyclopentadienylreste und substituierte Cyclopentadienylreste wie Methylcyclopentadienyl, Indenyl, 2-Methylindenyl, 2-Methyl-4-phenylindenyl, Tetrahydroindenyl, Benzoinindenyl, Fluorenyl, Benzofluorenyl, Tetrahydrofluorenyl, Octahydrofluorenylreste zu verstehen. Die Π -Liganden, z. B. Cyclopentadienylliganden können verbrückt oder unverbrückt sein, wobei einfache und mehrfache Verbrückungen - auch über Ringsysteme - möglich sind. Die Bezeichnung Metallocen umfaßt auch Verbindungen mit mehr als einem Metallocenfragment, sogenannte mehrkernige Metallocene. Diese können beliebige Substitutionsmuster und Verbrückungsvarianten aufweisen. Die einzelnen Metallocenfragmente solcher mehrkerniger Metallocene können sowohl gleichartig als auch voneinander verschieden sein. Beispiele solcher mehrkerniger Metallocene sind z. B. beschrieben in (EP-A-632063, JP-A-04/80214, JP-A-04/85310, EP-A-654476).

[0019] Die Bezeichnung Metallocen umfaßt außerdem Monocyclopentadienylsysteme wie verbrückte Cyclopentadienylamido-Komplexe.

[0020] Besonders bevorzugt sind unverbrückte oder verbrückte Metallocene der Formel I,



worin

M¹ ein Metall der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente ist, insbesondere Zr oder Hf,

5 R¹ gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, SiR³, worin R³ gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₂₀-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder eine C₁-C₃₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl wie Pyridyl, Furyl oder
10 Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

15 R² gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom, SiR³, worin R³ gleich oder verschieden ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₀-Alkyl, C₁-C₁₀-Fluoralkyl, C₁-C₁₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryl, C₆-C₁₀-Fluoraryl, C₆-C₁₀-Aryloxy, C₂-C₁₀-Alkenyl, C₇-C₄₀-Arylalkyl, C₇-C₄₀-Alkylaryl oder C₈-C₄₀-Arylalkenyl sind, oder eine C₁-C₃₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₂₅-Alkyl, z. B. Methyl, Ethyl, tert.-Butyl, Cyclohexyl oder Octyl, C₂-C₂₅-Alkenyl, C₃-C₁₅-Alkylalkenyl, C₆-C₂₄-Aryl, C₅-C₂₄-Heteroaryl, z. B. Pyridyl, Furyl
20 oder Chinolyl, C₇-C₃₀-Arylalkyl, C₇-C₃₀-Alkylaryl, fluorhaltiges C₁-C₂₅-Alkyl, fluorhaltiges C₆-C₂₄-Aryl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Arylalkyl, fluorhaltiges C₇-C₃₀-Alkylaryl oder C₁-C₁₂-Alkoxy ist, oder zwei oder mehrere Reste R¹ können so miteinander verbunden sein, daß die Reste R¹ und die sie verbindenden Atome des Cyclopentadienylringes ein C₄-C₂₄-Ringsystem bilden, welches seinerseits substituiert sein kann,

25 e gleich 5 für q = 0, und n gleich 4 für q = 1 ist,

f gleich 5 für q = 0, und m gleich 4 für q = 1 ist,

30 L gleich oder verschieden sind und ein Halogenatom oder einen kohlenwasserstoffhaltigen Rest mit 1-20 Kohlenstoffatomen bedeuten, z. B. C₁-C₂₀-Alkyl, C₂-C₂₀-Alkenyl, C₁-C₂₀-Alkoxy, C₆-C₁₄-Aryloxy oder C₆-C₄₀-Aryl,

k eine ganze Zahl von 1 bis 4 ist, wobei im Falle von M¹ = Ti, Zr oder Hf k bevorzugt gleich 2 ist,

Z ein verbrückendes Strukturelement zwischen den beiden Cyclopentadienylringen bezeichnet, und q ist 0 oder 1.

35 **[0021]** Beispiele für Z sind Gruppen M²R⁴R⁵, worin M² Kohlenstoff, Silizium, Germanium oder Zinn ist und R⁴ und R⁵ gleich oder verschieden eine C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₁₄-Aryl-Gruppe bedeuten. Bevorzugt ist Z gleich CH₂, CH₂CH₂, CH(CH₃)CH₂, CH(C₄H₉)C(CH₃)₂, C(CH₃)₂, (CH₃)₂Si, (CH₃)₂Ge, (CH₃)₂Sn, (C₆H₅)₂Si, (C₆H₅)(CH₃)Si, (C₆H₅)₂Ge, (CH₃)₃SiSiCH₃, (C₆H₅)₂Sn, (CH₂)₄Si, CH₂Si(CH₃)₂, o-C₆H₄ oder 2,2'-(C₆H₄)₂.
40 Z kann auch mit einem oder mehreren Resten R¹ und/oder R² ein mono- oder polycyclisches Ringsystem bilden.

[0022] Bevorzugt sind chirale verbrückte Metallocene der Formel I, insbesondere solche in denen q gleich 1 ist und einer oder beide Cyclopentadienylringe so substituiert sind, daß sie einen Indenylring darstellen. Der Indenylring ist bevorzugt substituiert, insbesondere in 2-, 4-, 2,4,5-, 2,4,6-, 2,4,7- oder 2,4,5,6-Stellung, mit C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltigen Gruppen, wie C₁-C₁₀-Alkyl oder C₆-C₂₀-Aryl, wobei auch zwei oder mehrere Substituenten des Indenylrings zusammen
45 ein Ringsystem bilden können.

[0023] Die nachfolgenden Beispiele für Metallocene dienen der Illustration der vorliegenden Erfindung, haben aber keinen einschränkenden Charakter:

Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl

50 Bis(indenyl)zirkoniumdimethyl

Bis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl

(Indenyl)(fluorenyl)zirkoniumdimethyl

(3-Methyl-5-naphthylindenyl)(2,7-di-tert-butylfluorenyl)zirkoniumdimethyl

(3-Methyl-5-naphthylindenyl)(3,4,7-trimethoxyfluorenyl)zirkoniumdimethyl

55 (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl

(Cyclopentadienyl)(1-octen-8-ylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl

(Indenyl)(1-buten-4-ylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl

[1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](3,4-benzofluorenyl)zirkoniumdimethyl

	Bis(cyclopentadienyl)titandimethyl
	Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl
5	Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
10	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5,6-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[<i>e</i>]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
15	Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
20	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-(2)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
25	Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-(2)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4 <i>t</i> -butylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-isopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
30	Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2,4-diethylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5-fluorenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2,4,6-trimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
35	Dimethylsilandiylbis(2,5,6-trimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Dimethylsilandiylbis(2-methyl-5- <i>t</i> -butylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
40	Diphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
45	Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[<i>e</i>]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
50	Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
55	Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
	Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4 <i>t</i> -butylindenyl)zirkoniumdimethyl

EP 0 824 113 B1

Diphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2,4-dimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-5-fluorenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2,4,6-trimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 5 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdimethyl
 10 Methylphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdimethyl
 15 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 20 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdimethyl
 25 Methylphenylsilandiylbis(4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4t-butylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2,4-dimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-5-fluorenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 30 Methylphenylsilandiylbis(2,4,6-trimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-5-t-butylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(indenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl
 35 Ethylen-1,2-(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdimethyl
 40 Ethylen-1,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-(2-methyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-(2-ethyl-4,5-benzindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 45 Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 50 Ethylen-1,2-bis(2-trimethylsilylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(4-(1)-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4t-butylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2,4-dimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 55 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-5-fluorenylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2,4,6-trimethylindenyl)zirkoniumdimethyl
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-5-t-butylindenyl)zirkoniumdimethyl 1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)zirkoniumdimethyl

- 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl 1 -Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdimethyl
- 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdimethyl
- 5 1 -Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)-1 -(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 1 -Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 1 -Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 1 -Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 1 -Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 10 1 -Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(indenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(4-phenyl-1-indenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- 15 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethoxy-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dibromo-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-diphenyl-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- 20 Propylen-2-(3-methylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-(3-tert-butylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-[2,7-bis(3-buten-1-yl)-9-fluorenyl]zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(3-tert-butyl-9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
- 25 Propylen-2,2-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdimethyl
- 30 Propylen-2,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzoidenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 35 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
- Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl
- 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 40 1,6-Bis[methylsilylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 1,6-Bis[methylsilyl(2-methyl-4-phenylindenyl)(4,5-benzoidenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 1-[Methylsilylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl]-6-[ethylstannyl(cyclopentadienyl)-(fluorenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 45 1,6-Disila-1,1,6,6-tetramethyl-1,6-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl]hexan
- 1,4-Disila-1,4-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl]cyclohexan
- [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(pentamethylcyclopentadienylzirkoniumdimethyl)
- [1,4-Bis(9-fluorenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylzirkoniumdimethyl)
- 50 [1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan]bis(cyclopentadienylzirkoniumdimethyl)
- [1-(1-indenyl)-6-(2-phenyl-1-indenyl)-1,1,6,6-tetraethyl-1,6-disila-4-oxahexan]bis(tert-butylcyclopentadienylzirkoniumdimethyl)
- [1,10-Bis(2,3-dimethyl-1-indenyl)-1,1,10,10-tetramethyl-1,10-digermadecan]bis(2-methyl-4-phenylindenylzirkoniumdimethyl)
- 55 (1-Methyl-3-tert-butylcyclopentadienyl)(1-phenyl-4-methoxy-7-chlorofluorenyl)zirkoniumdimethyl
- (4,7-Dichloroindenyl)(3,6-dimesitylfuorenyl)zirkoniumdimethyl
- Bis(2,7-di-tert-butyl-9-cyclohexylfluorenyl)zirkoniumdimethyl
- (2,7-Dimesitylfuorenyl)[2,7-bis(1-naphthyl)fluorenyl]zirkoniumdimethyl

Dimethylsilylbis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
 Dibutylstannylbis(2-methylfluorenyl)zirkoniumdimethyl
 1,1,2,2-Tetraethylidisilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylfluorenyl)zirkoniumdimethyl
 Propylen-1-(2-indenyl)-2-(9-fluorenyl)zirkoniumdimethyl
 5 1,1-Dimethyl-1-silaethylenbis(fluorenyl)zirkoniumdimethyl
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdimethyl
 [4-(Cyclopentadienyl)4,7-dimethyl-7-phenyl(5,6-dimethyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdimethyl
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-(1-naphthyl)(7-phenyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdimethyl
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-butyl(6,6-diethyltetrahydroindenyl)]zirkoniumdimethyl
 10 [4-(3-tert-Butylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdimethyl
 [4-(1-Indenyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]zirkoniumdimethyl
 Bis(cyclopentadienyl)titandimethyl
 Bis(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl
 Bis(indenyl)vanadiumdimethyl
 15 Bis(fluorenyl)scandiumdimethyl
 (Indenyl)(fluorenyl)niobiumdimethyl
 (2-Methyl-7-naphthylindenyl)(2,6-di-tert-butylfluorenyl)titandimethyl
 (Pentamethylcyclopentadienyl)(tetrahydroindenyl)hafniumbromidmethyl
 (Cyclopentadienyl)(1-octen-8-ylcyclopentadienyl)hafniumdimethyl
 20 (Indenyl)(2-buten-4-ylcyclopentadienyl)titandimethyl
 [1,3-Bis(trimethylsilyl)cyclopentadienyl](3,4-benzofluorenyl)niobiumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)titandimethyl
 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdimethyl
 Dimethylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)titandimethyl
 25 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)scandiummethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-butyl-4,5-benzoidenyl)niobiumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)titandimethyl
 Dimethylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandimethyl
 30 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)scandiummethyl
 Dimethylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 35 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)niobiumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)vanadiumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)vanadiumdimethyl
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumbromidmethyl
 40 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(indenyl)titandimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(indenyl)titandimethyl
 Methylphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)hafniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdimethyl
 45 Methylphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)titandimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)hafniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidenyl)hafniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)vanadiumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[e]acenaphthylen-7-yliden)titandimethyl
 50 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titanbromidmethyl
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 Methylphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Methylphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoidenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdimethyl
 Methylphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)titandimethyl
 55 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)vanadiumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdimethyl

EP 0 824 113 B1

Methylphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumdimethyl
 Methylphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 Diphenylsilandiylbis(indenyl)titandimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-methylindenyl)hafniumdimethyl
 5 Diphenylsilandiylbis(2-ethylindenyl)titandimethyl
 Diphenylsilandiyl(cyclopentadienyl)(indenyl)hafniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdimethyl
 Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 10 Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Diphenylsilandiyl(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 Diphenylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)titandimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 15 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)hafniumdimethyl
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 20 1-Silacyclopentan-1,1-bis(indenyl)hafniumdimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methylindenyl)hafniumdimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethylindenyl)hafniumdimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)titandimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdimethyl
 25 1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)scandiummethyl
 1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 1-Silacyclopentan-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-ethyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 1-Silacyclopentan-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-1-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdimethyl
 1-Silacyclopentan-1-(2-methylindenyl)-1-(4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 30 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)titandimethyl
 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)scandiummethyl
 35 1-Silacyclopentan-1,1-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdimethyl
 Bis(cyclopentadienyl)titandimethyl
 Etylen-1,2-bis(indenyl)scandiummethyl
 Etylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)titandimethyl
 Etylen-1-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)hafniumdimethyl
 40 Etylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-indenyl)titandimethyl
 Etylen-1-cyclopentadienyl-2-(2-methyl-1-indenyl)hafniumdimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-methylindenyl)hafniumdimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-ethylindenyl)hafniumdimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzoindenyl)hafniumdimethyl
 45 Etylen-1,2-bis(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)titandimethyl
 Etylen-1,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[*e*]acenaphthyl-7-yliden)titandimethyl
 Etylen-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 Etylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 Etylen-1-(2-methyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)scandiummethyl
 50 Etylen-1-(2-ethyl-4,5-benzoindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdimethyl
 Etylen-1-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)titandimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdimethyl
 55 Etylen-1,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)titandimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 Etylen-1,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2,2-bis(indenyl)hafniumdimethyl

Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(1-indenyl)titandimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(4-phenyl-1-indenyl)titandimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(9-fluorenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethoxy-9-fluorenyl)hafniumdimethyl
 5 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-di-tert-butyl-9-fluorenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dibromo-9-fluorenyl)titandimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-diphenyl-9-fluorenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(2,7-dimethyl-9-fluorenyl)titandimethyl
 Propylen-2-(3-methylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)hafniumdimethyl
 10 Propylen-2-(3-tert-butylcyclopentadienyl)-2-(2,7-dibutyl-9-fluorenyl)titandimethyl
 Propylen-2-(3-trimethylsilylcyclopentadienyl)-2-(3,6-di-tert-butyl-9-fluorenyl)titandimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-[2,7-bis(3-buten-1-yl)-9-fluorenyl]hafniumdimethyl
 Propylen-2-cyclopentadienyl-2-(3-tert-butyl-9-fluorenyl)titandimethyl
 Propylen-2,2-bis(tetrahydroindenyl)hafniumdimethyl
 15 Propylen-2,2-bis(2-methylindenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2,2-bis(2-ethylindenyl)titandimethyl
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,5-benzindenyl)titandimethyl
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[*e*]acenaphthylen-7-yliden)hafniumdimethyl
 20 Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzindenyl)-2-(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 Propylen-2-(2-methyl-4,5-benzindenyl)-2-(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2-(2-ethyl-4,5-benzindenyl)-2-(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 Propylen-2-(2-methylindenyl)-2-(4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 25 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)titandimethyl
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)titandimethyl
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdimethyl
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 30 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl]hexan
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)titandimethyl]hexan
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl]hexan
 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4-naphthylindenyl)titandimethyl]hexan
 35 1,6-Bis[methylsilylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)hafniumdimethyl]hexan
 1,6-Bis[methylsilyl(2-methyl-4-phenylindenyl)(4,5-benzindenyl)titandimethyl]hexan
 1-[Methylsilylbis(tetrahydroindenyl)hafniumdimethyl]-6-[ethylstannyl(cyclopentadienyl)-(fluorenyl)titandimethyl]
 hexan
 1,6-Disila-1,1,6,6-tetramethyl-1,6-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl]hexan
 40 1,4-Disila-1,4-bis[methylsilylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl]cyclohexan
 {1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan}bis(pentamethylcyclopentadienyl)hafniumdimethyl
 {1,4-Bis(9-fluorenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan}bis(cyclopentadienyl)hafniumdimethyl
 {1,4-Bis(1-indenyl)-1,1,4,4-tetramethyl-1,4-disilabutan}bis(cyclopentadienyl)titandimethyl
 {1-(1-indenyl)-6-(2-phenyl-1-indenyl)-1,1,6,6-tetraethyl-1,6-disila-4-oxahexan}bis(tert-butylcyclopentadienyl)titandimethyl
 45 {1,10-Bis(2,3-dimethyl-1-indenyl)-1,1,10,10-tetramethyl-1,10-digermadecan}bis(2-methyl-4-phenylindenyl)hafniumdimethyl
 (1-Methyl-3-tert-butylcyclopentadienyl)(1-phenyl-4-methoxy-7-chlorofluorenyl)titandimethyl
 (4,7-Dichloroindenyl)(3,6-dimesitylfluorenyl)titandimethyl
 50 Bis(2,7-di-tert-butyl-9-cyclohexylfluorenyl)hafniumdimethyl
 (2,7-Dimesitylfluorenyl)[2,7-bis(1-naphthyl)fluorenyl]hafniumdimethyl Dimethylsilylbis(fluorenyl)titandimethyl
 Dibutylstannylbis(2-methylfluorenyl)hafniumdimethyl
 1,1,2,2-Tetraethylidisilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylfluorenyl)titandimethyl
 Propylen-1-(2-indenyl)-2-(9-fluorenyl)hafniumdimethyl
 55 1,1-Dimethyl-1-silaethylenbis(fluorenyl)titandimethyl
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]titandimethyl
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-phenyl(5,6-dimethyltetrahydroindenyl)]hafniumdimethyl
 [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-(1-naphthyl)(7-phenyltetrahydroindenyl)]titandimethyl

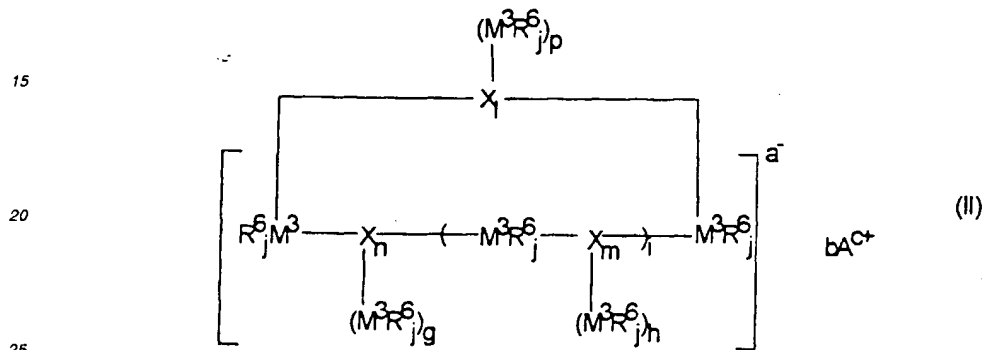
- [4-(Cyclopentadienyl)-4,7-dimethyl-7-butyl(6,6-diethyltetrahydroindenyl)]hafniumdimethyl
 [4-(3-tert-Butylcyclopentadienyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]hafniumdimethyl
 [4-(1-Indenyl)-4,7,7-trimethyl(tetrahydroindenyl)]titandimethyl
 Bis(cyclopentadienyl)zirkoniumdichlorid
 5 Bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Bis(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 (Indenyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 Bis(cyclopentadienyl)titandichlorid
 Dimethylsilandiylbis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 10 Dimethylsilandiylbis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
 15 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylen-1,2-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 20 Ethylen-1,2-bis(tetrahydroindenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylen-1,2-bis(2-methylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylen-1,2-bis(2-ethylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzindenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 25 Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropylindenyl)zirkoniumdichlorid
 Propylen-2,2-bis(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Propylen-2,2-(cyclopentadienyl)(indenyl)zirkoniumdichlorid
 Propylen-2,2-(cyclopentadienyl)(fluorenyl)zirkoniumdichlorid
 30 Bis(cyclopentadienyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Bis(methylcyclopentadienyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Bis(n-butyl-cyclopentadienyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Bisindenyl(η^4 -butadien)zirkonium
 (tert.butylamido)dimethyl(tetramethyl-5-cyclopentadienyl)silan-(η^4 -butadien)zirkonium
 35 Bis(2-methylbenzindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbisindenyl(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzindenyl)(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 40 Dimethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 45 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiyl(3-tert-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2,3,4-trimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(2,4-dimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 50 Dimethylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Dimethylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[*e*]acenaphthylen-7-yliden)(η^4 -butadien)zirkonium
 Isopropyliden(cyclopentadienyl)(fluorenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Isopropyliden(3-methylcyclopentadienyl)(fluorenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Isopropyliden(cyclopentadienyl)(indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 55 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bisindenyl(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-benzindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium

- Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-naphthyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-(3-t-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 5 Ethylen-1,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(2,3,4-trimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(2,4-dimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(2,4,7-trimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Ethylen-1,2-bis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[*e*]acenaphthyliden-7-yliden)(η^4 -butadien)zirkonium (2-methyl-
 10 4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-naphthyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-(3-t-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 15 Propylen-2,2-bis(2-ethyl-4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-bis(2,4-dimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-bisindenyl(η^4 -butadien)zirkonium
 Propylen-2,2-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 20 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbisindenyl(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 25 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbis(2-methyl-4,5-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-naphthyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiyl(3-t-butylcyclopentadienyl)(fluorenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 30 Diphenylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbis(2,4-dimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbis(2,4,7-trimethylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiyl-(3-(trimethylsilyl)cyclopentadienyl)(fluorenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylsilandiylbis(4,5-dihydro-8-methyl-7H-cyclopent[*e*]acenaphthyliden-7-yliden)(η^4 -butadien)zirkonium
 35 Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiylbisindenyl(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiyl(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(2-methyl-4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 40 Phenylmethylsilandiyl(2-methylindenyl)(4-phenylindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiylbis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-4,6-diisopropyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Phenylmethylsilandiylbis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 45 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}hexan
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}hexan
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}hexan
 1,6-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(η^4 -butadien)-zirkonium]}hexan
 1,6-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}hexan
 50 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}ethan
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-ethyl-4-phenyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}ethan
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4-naphthyl-indenyl)(η^4 -butadien)-zirkonium]}ethan
 1,2-{Bis[methylsilyl-bis(2-methyl-4,5-benzoidindenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}ethan
 1,2-{Bis[methylsilyl-(2-methyl-4-phenyl-indenyl)(2-methyl-indenyl)(η^4 -butadien)zirkonium]}ethan. Methylphenyl-
 55 methylen-(fluorenyl)(cyclopentadienyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 Diphenylmethylen-(fluorenyl)(cyclopentadienyl)(η^4 -butadien)zirkonium
 4-Cyclopentadienyl-4,7,7-trimethyltetrahydroindenylzirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiyl(tert.-butylamido)(tetramethylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl

Dimethylsilandiyl(tert.-butylamido)(cyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiyl(tert.-butylamido)(indenyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiyl(tert.-butylamido)(indenyl)titandimethyl
 Dimethylsilandiyl(cyclohexylamido)(methylcyclopentadienyl)zirkoniumdimethyl
 Dimethylsilandiyl(cyclohexylamido)(methylcyclopentadienyl)titandimethyl

[0024] Herstellungsverfahren für Metallocene der Formel I sind z.B. in Journal of Organometallic Chem. 1985, 288, 63 - 67 und der dort zitierten Dokumente beschrieben.

[0025] Die Kokatalysatorkomponente ist mindestens eine Verbindung der allgemeinen Formel (II), die durch Reaktion mit einer Übergangsmetallverbindung wie einem Metallocen diese in eine kationische Verbindung überführt.



worin

R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind wie eine C_1 - C_{40} -Alkyl-, C_1 - C_{40} -Halogenalkyl-, C_6 - C_{40} -Aryl-, C_6 - C_{40} -Halogenaryl-, C_7 - C_{40} -Arylalkyl oder C_7 - C_{40} -Halogen-Arylalkyl-Gruppe,

X die Elemente M^3 durch kovalente Bindungen miteinander verbinden und unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind z.B. eine zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{40} -Alkylen-, C_1 - C_{40} -Halogenalkylen-, C_6 - C_{40} -Arylen-, C_6 - C_{40} -Halogenarylen-, C_7 - C_{40} -Arylalkylen- oder C_7 - C_{40} -Halogenarylalkylen-, C_2 - C_{40} -Alkinylen-, C_2 - C_{40} -Halogenalkinylen-, C_2 - C_{40} -Alkenylen- oder C_2 - C_{40} -Halogen-Alkenylen-Gruppe oder eine dreibindige kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C_1 - C_{40} -Alkantriyl-, C_1 - C_{40} -Halogenalkantriyl-, C_6 - C_{40} -Arentriyl-, C_6 - C_{40} -Halogenarentriyl-, C_7 - C_{40} -Arenalkantriyl-, C_7 - C_{40} -Halogenarenalkantriyl-, C_2 - C_{40} -Alkintriyl-, C_2 - C_{40} -Halogenalkintriyl-, C_2 - C_{40} -Alkentriyl- oder C_2 - C_{40} -Halögenalkentriyl-Gruppe,

M^3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein Element der Gruppe IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente bedeuten,

a eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, b eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, c eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und $a = b \cdot c$ ist,

n gleich 0 oder 1 ist,

m gleich 0 oder 1 ist,

l gleich 0 oder 1 ist,

g eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, h eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, p eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist,

i eine ganze Zahl von 0 bis 1000 ist,

j eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium- oder Sulfoniumkation oder eine quartäre Ammonium-Verbindung ist,

wenn $a=0$ ist, so handelt es sich um eine neutrale chemische Verbindung; wenn $a \geq 1$ ist, so handelt es sich um eine negativ geladene Verbindung mit b Kationen A^{c+} als Gegenionen, und wobei Übergangsmetallverbindung und Kokatalysator (II) am Träger nicht kovalent gebunden sind und kein Aluminoxan als Kokatalysator enthalten ist und n , m und l nicht gleichzeitig 0 sind.

[0026] Weist die chemische Verbindung der Formel (II) mehrere Gruppen $M^3R^6_j$ auf, so können diese gleich oder voneinander verschieden sein. Die Zahl j der Reste R in einer Gruppe M^3R_j hängt ab von der Bindigkeit und der Wertigkeit von M^3 .

[0027] Die Struktureinheit X verbindet die Elemente M^3 durch kovalente Bindungen miteinander. X kann ein lineares,

cyclisches oder verzweigtes Kohlenstoffgerüst aufweisen.

[0028] R^6 ist bevorzugt ein C_1 - C_{40} -Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogenen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert bevorzugt perhalogeniert sein kann, insbesondere eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_1 - C_{30} -Alkylgruppe wie Trifluormethyl, Pentachlorethyl, Heptafluorisopropyl oder Monofluorisobutyl oder eine halogenierte, insbesondere perhalogenierte C_6 - C_{30} -Arylgruppe wie Pentafluorphenyl, Heptachlornaphthyl, Heptafluornaphthyl, Heptafluortolyl, 3,5-bis(trifluor-methyl)phenyl, 2,4,6-tris(trifluormethyl)phenyl oder 2,2'-(octafluor)biphenyl.

X ist bevorzugt eine C_6 - C_{30} -Arylengruppe, eine C_2 - C_{30} -Alkenylengruppe oder eine C_2 - C_{30} -Alkynylengruppe, die halogeniert, insbesondere perhalogeniert sein kann.

Bevorzugt ist $j = 1$ oder 2, wenn M^3 ein Element der Gruppe IIIa ist, $j = 2$ oder 3, wenn M^3 ein Element der Gruppe IIIa ist, $j = 3$ oder 4, wenn M^3 ein Element der Gruppe IVa ist und $j = 4$ oder 5, wenn M^3 ein Element der Gruppe Va ist. Besonders bevorzugt ist M^3 gleich Bor als Element der Gruppe IIIa.

i ist bevorzugt eine ganze Zahl von 0 bis 6, besonders bevorzugt 0 oder 1.

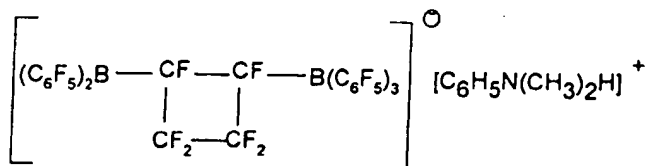
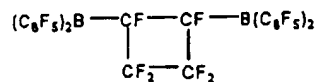
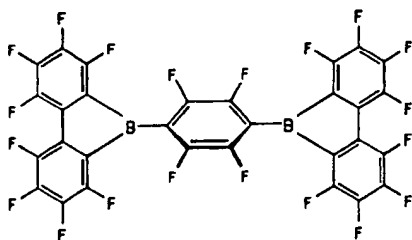
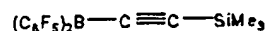
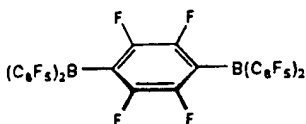
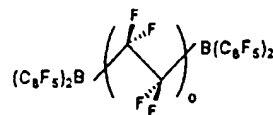
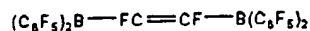
a, b und c sind bevorzugt 0, 1 oder 2.

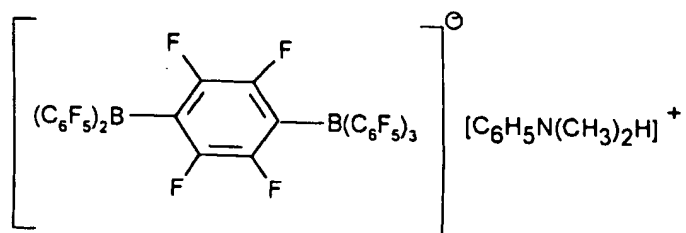
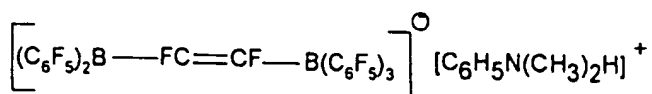
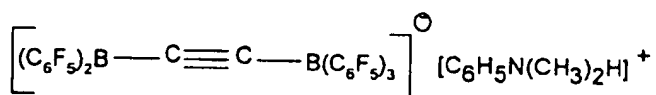
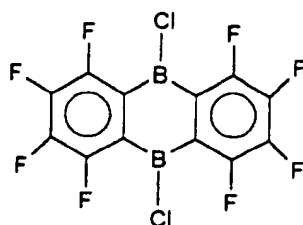
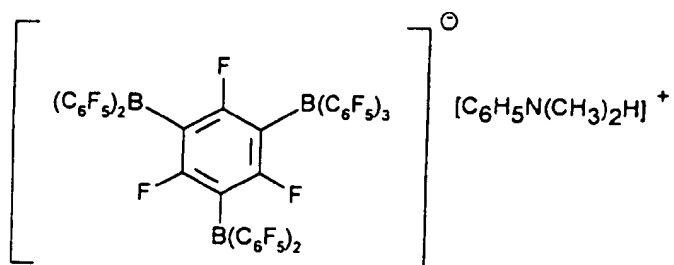
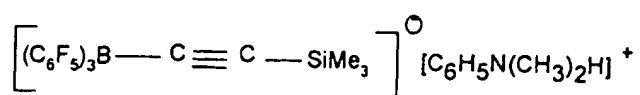
g, h und p sind bevorzugt 0 oder 1.

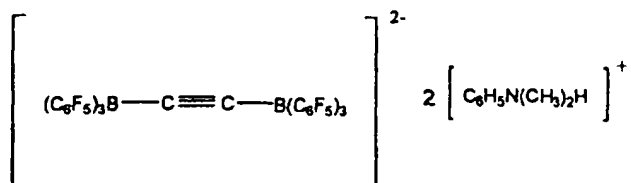
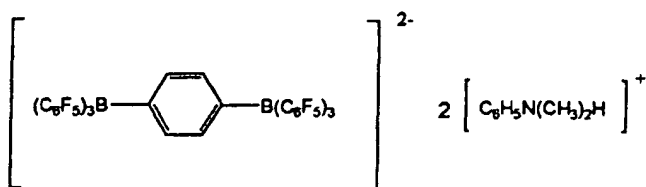
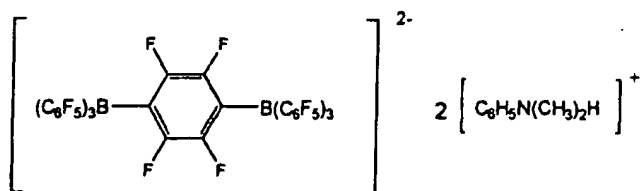
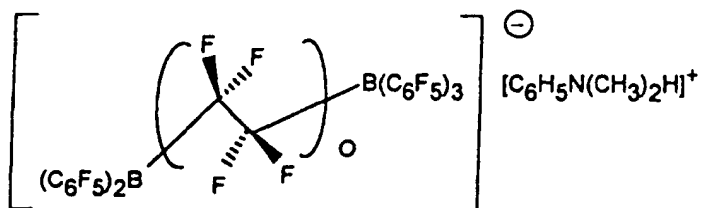
Als A sind Carbenium-Ionen (R_3C^+) oder quartäre Ammonium-Ionen mit einer aciden H-Funktion (R_3NH^+) bevorzugt. Besonders bevorzugt sind quartäre Ammoniumsalze mit aciden H-Funktionen.

[0029] Für den Fall, daß $a \geq 1$ und alle M gleich Bor sind, ist es bevorzugt, daß die Anzahl der Boratome ≤ 4 , besonders bevorzugt 2 ist.

[0030] Beispiele für Verbindungen der Formel (II) sind:

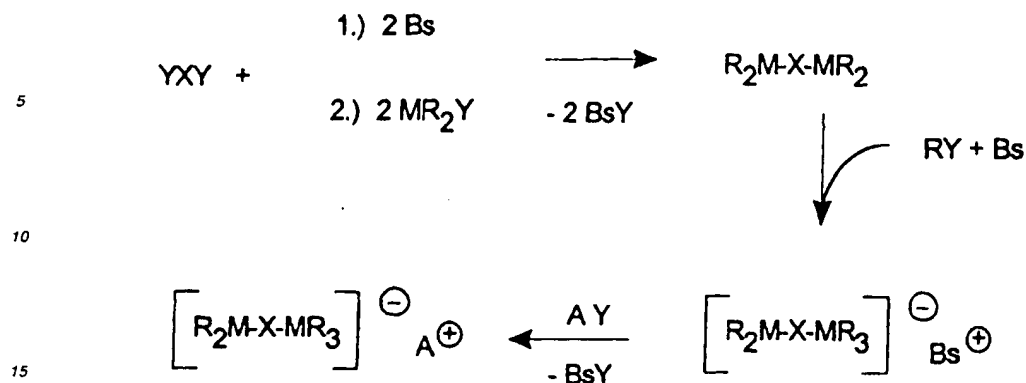






Anstelle des N,N-Dimethylanilinium-Kations $[\text{C}_6\text{H}_5\text{N}(\text{CH}_3)_2\text{H}]^+$ kann alternativ CPh^+_3 als Kation eingesetzt werden.

[0031] Die Herstellung einer Verbindung der Formel II kann z.B. nach folgendem Reaktionsschema ablaufen:



[0032] Hierbei ist

X eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe sind wie eine C₁-C₄₀-Alkyl-, C₁-C₄₀-Halogen-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogen-Aryl-, C₇-C₄₀-Arylalkyl-, oder C₇-C₄₀-Halogen-Arylalkyl-, C₂-C₄₀-Alkynyl-, C₂-C₄₀-Halogen-Alkynyl-, C₂-C₄₀-Alkenyl-, oder C₂-C₄₀-Halogen-Alkenyl-Gruppe,

Y unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine Abgangsgruppe, bevorzugt ein Wasserstoff- oder Halogen-Atom,

R unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Halogenatom oder eine C₁-C₄₀-kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₄₀-Alkyl-, C₁-C₄₀-Halogen-Alkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogen-Aryl-, C₇-C₄₀-Arylalkyl- oder C₇-C₄₀-Halogen-Arylalkyl-Gruppe,

Bs eine Base, bevorzugt eine Organolithium-Verbindung oder eine Grignard-Verbindung,

M gleich oder verschieden sind und ein Element der Gruppen IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente bedeuten und

A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa, des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium- oder Sulfonium-Kation oder eine quartäre Ammonium-Verbindung ist.

[0033] Die Trägerkomponente des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems ist bevorzugt ein poröser anorganischer oder organischer Feststoff. Der erfindungsgemäße Träger ist bevorzugt inertisiert oder chemisch modifiziert, so daß die Metallocen- und Cokatalysatorkomponente nicht kovalent an den Träger gebunden werden. Bevorzugt enthält die Trägerkomponente mindestens ein anorganisches Oxid, wie Siliziumoxid, Aluminiumoxid, Zeolithe, MgO, ZrO₂, TiO₂, B₂O₃, CaO, ZnO, ThO₂, Na₂CO₃, K₂CO₃, CaCO₃, MgCO₃, Na₂SO₄, Al₂(SO₄)₃, BaSO₄, KNO₃, Mg(NO₃)₂, Al(NO₃)₃, Na₂O, K₂O, Li₂O, insbesondere Siliziumoxid und/oder Aluminiumoxid. Der Träger kann auch mindestens ein Polymer z.B. ein Homo- oder Copolymer, ein vernetztes Polymer oder Polymerblends enthalten. Beispiele für Polymere sind Polyethylen, Polypropylen, Polybuten, Polystyrol, mit Divinylbenzol vernetztes Polystyrol, Polyvinylchlorid, Acryl-Butadien-Styrol-Copolymer, Polyamid, Polymethacrylat, Polycarbonat, Polyester, Polyacetal, Polyvinylalkohol.

[0034] Der Träger kann eine spezifische Oberfläche im Bereich von 10 bis 1000 m²/g, bevorzugt von 150 bis 500 m²/g, besonders bevorzugt von 200 bis 400 m²/g aufweisen. Die mittlere Partikelgröße des Trägers kann von 1 bis 500 µm, bevorzugt von 5 bis 350 µm, besonders bevorzugt von 10 bis 200 µm betragen.

[0035] Bevorzugt ist der Träger porös mit einem Porenvolumen von 0,5 bis 4,0 ml/g, bevorzugt von 1,0 bis 3,5 ml/g, ganz besonders bevorzugt von 1,2 bis 3 ml/g. Die poröse Struktur des Trägers bewirkt einen Anteil an Hohlräumen (Porenvolumen) im Trägerpartikel, des Trägermaterial oder des Träger-Formkörper. Die Form der Poren ist unregelmäßig, häufig sphärisch ausgebildet. Die Poren können durch kleine Porenöffnungen miteinander verbunden sein. Der Porendurchmesser beträgt etwa 2 bis 50 nm.

[0036] Die Partikelform des porösen Trägers ist abhängig von der Vor- und Nachbehandlung und kann irregulär oder sphärisch sein. Die Träger-Teilchengröße kann z. B. durch kryogene Mahlung, Granulierung und/oder Siebung beliebig eingestellt werden.

[0037] Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen inertisierten Trägers wird bevorzugt ein anorganisches Oxid, insbesondere bevorzugt Siliziumoxid mit einer metallorganischen, bevorzugt aluminiumorganischen Verbindung vermischt. Die metallorganische Verbindung ist bevorzugt eine aluminiumorganische Verbindung, insbesondere bevorzugt sind lineare, cyclische oder verzweigte, gesättigte oder ungesättigte C₁-C₂₀-kohlenstoffhaltige Gruppen enthaltende

5 aluminiumorganischen Verbindungen, wie Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Tripropylaluminium, Tri-n-butylaluminium, Tri-sec-butylaluminium, Trihexylaluminium, Tridodecylaluminium, Triphenylaluminium, Tri(cyclohexyl)aluminium, Dimethylaluminiummethoxid, Diethylaluminiummethoxid, Diisobutylaluminiummethoxid, Diethylaluminiumtrimethylsilyloxid, Lithiumbutyldiisobutylaluminium, Lithiumtri-tert-butoxyaluminium, Lithium-tert-butyldiisobutylaluminium und/oder Diisobutylaluminiumtrimethylsilyloxid. Weiter vorgesehen sind magnesium- oder bor-

10 organische Verbindungen wie Diethylmagnesium, Diisopropylmagnesium, Dibutylmagnesium, Dioctylmagnesium, Dicyclohexylmagnesium, Dibenzylmagnesium, Ditolylmagnesium, Ethylmagnesiummethoxid, Octylmagnesiummethoxid, Octylmagnesiumoctoxid, Ethylpropylmagnesium, Ethylbutylmagnesium, Amylhexylmagnesium, n-Butyl-sec-butylmagnesium, Butyloctylmagnesium, Triethylboran, Triisobutylboran, Tripropylboran, Tri-n-butylboran, Tri-sec-butylboran, Trihexylboran, Triphenylboran, Tri(cyclohexyl)boran, Dimethylmethoxyboran, Diisobutylmethoxyboran, Diethyltrimethylsilyloxyboran, Lithiumbutyldiisobutylboran, Lithiumtri-tert-butoxyboran, Lithium-tert-butyldiisobutylboran, 2-Biphenylboronsäure, Tris(trimethylsilylmethyl)boran und/oder Phenylboronsäure.

[0038] Ganz besonders bevorzugt verwendet werden Trimethylaluminium, Tributylaluminium, Triethylboran und/oder Tributylboran.

[0039] Zur Inertisierung des Trägers wird das Trägerausgangsmaterial beispielsweise bei 100°C bis 800°C bei 0,01 bar bis 0,001 bar oder bei 100°C bis 800°C im Inertgasstrom für 5-15 h getrocknet, um physisorbiertes Wasser zu entfernen und dann mit mindestens einer metallorganischen Verbindung umgesetzt. Die Herstellung erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Dichlormethan, in dem das Trägerausgangsmaterial suspendiert wird. Zu dieser Suspension wird eine Lösung der aluminiumorganischen Verbindung, z.B. eine Aluminiumalkyl-Lösung, langsam zugetropft und durch Verrühren vermischt. Das Trägerausgangsmaterial kann unter Rühren auch trocken mit einer Lösung der aluminiumorganischen Verbindung, vermischt werden.

25 Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt -20 bis +150°C, insbesondere 15-40°C. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 120 Minuten, bevorzugt 10-30 Minuten.

Es wird vorzugsweise bei einer Aluminiumkonzentration von größer 0,01 mol/Liter, insbesondere größer 0,5 mol/Liter gearbeitet. Verwendet werden bevorzugt 0,01 bis 0,1 mol Aluminium-Verbindung pro g Trägermaterial.

30 Die Reaktion wird unter Inertbedingungen durchgeführt. Danach wird vom Lösungsmittel getrennt. Der Rückstand wird zweimal mit einem geeigneten Lösungsmittel wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Dichlormethan, gewaschen und gegebenenfalls im Ölpumpenvakuum bei 20 bis 40°C und 0,01 bis 0,001 bar getrocknet.

[0040] Zur Herstellung eines erfindungsgemäßen chemisch modifizierten Trägers wird das Trägerausgangsmaterial bei 100°C bis 800°C bei 0,01 bar bis 0,001 bar oder bei 100°C bis 800°C im Inertgasstrom für 5-15 h getrocknet, um physisorbiertes Wasser zu entfernen und anschließend bevorzugt mit mindestens einer siliziumorganischen Verbindung der Formel (III) umgesetzt.



40 worin,

R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C₁-C₃₀-kohlenstoffhaltige Gruppe, wie zum Beispiel eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, eine C₅-C₃₀-Arylgruppe, eine C₅-C₃₀-Arylalkylgruppe, eine C₅-C₃₀-Arylalkenylgruppe, eine C₅-C₃₀-Alkylarylgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkyloxygruppe, eine C₁-C₂₀-Alkenyloxygruppe, C₅-C₃₀-Aryloxygruppe, C₁-C₂₀-Alkoxyalkylgruppe, C₅-C₃₀-Alkylaryloxygruppe, C₅-C₃₀-Arylalkyloxygruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylaminogruppe, C₁-C₂₀-Alkylaminoalkylgruppe, eine C₅-C₂₀-Arylaminogruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylphosphinogruppe, C₁-C₂₀-Alkylphosphinoalkylgruppe, eine C₅-C₂₀-Arylphosphinogruppe, eine C₅-C₂₀-Arylthiolgruppe, eine C₂-C₂₀-Alkenylthiolgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylthiolgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylthioalkylgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylthioarylgruppe, eine C₅-C₂₀-Arylthioalkenylgruppe, eine C₁-C₂₀-Fluoroalkylgruppe, eine C₅-C₂₀-Fluoroarylgruppe oder eine C₂-C₂₀-Fluoroalkenylgruppe ist und wobei mindestens einer der Reste R⁷, R⁸, R⁹ und R¹⁰ ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, ein Wasserstoffatom, eine C₁-C₂₀-Alkoxy, eine C₅-C₃₀-Aryloxy oder eine C₁-C₂₀-Alkoxyalkylgruppe bedeuten und w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 und w+x+y+z gleich 4 ist. Die Reste R⁷ bis R¹⁰ können siliziumorganische Einheiten verbrücken.

[0041] In Formel (III) gilt bevorzugt R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ unabhängig voneinander gleich oder verschieden C₁-C₃₀ kohlenstoffhaltige Gruppe wie eine C₁-C₂₀-Alkylgruppe, C₂-C₂₀-Alkenylgruppe, eine C₅-C₃₀-Arylalkylgruppe, eine C₅-C₃₀-Arylalkenylgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkyloxygruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylaminogruppe, eine C₅-C₂₀-Arylaminogruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylphosphinogruppe, eine C₅-C₂₀-Arylphosphinogruppe, eine C₅-C₂₀-Arylthiolgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylthi-

olgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylthioalkylgruppe, eine C₁-C₂₀-Alkylthioarylgruppe, eine C₅-C₂₀-Arylthioalkenylgruppe, eine C₁-C₂₀-Fluoroalkylgruppe oder eine C₅-C₂₀-Fluoroarylgruppe ist und w, x, y, z 0, 1, 2, 3 oder 4 und w+x+y+z gleich 4 ist und mindestens einer der Reste R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ ein Halogenatom, eine Hydroxylgruppe, ein Wasserstoffatom oder eine C₁-C₂₀-Alkoxygruppe bedeuten.

[0042] Beispiele für die erfindungsgemäße Siliziumorganische Verbindung sind

3,3,3-Trifluoropropyltrichlorosilan
 1H, 1H, 2H, 2H,-Perfluorodecyltrichlorosilan
 1H, 1H, 2H, 2H,-Perfluorooctyltrichlorosilan
 2-(Diphenylphosphino)ethyltriethoxysilan
 (Heptafluoroisopropoxy)propylmethyldichlorosilan
 Bis(3-(Triethoxysilyl)propyl)amin
 Bis-(3-(trimethoxysilyl)propyl)ethylendiamin
 Methylthioldimethylethoxysilan
 3-Propyl-thioltrimethoxysilan
 3-Propyl-thioltriethoxysilan
 2-Ethyl-thioltriethoxysilan
 3-Diethylaminopropyltrimethoxysilan
 N,N-Dimethyl-3-aminopropyltriethoxysilan
 3-(2-Imidazolin-1-yl)propyltriethoxysilan
 N, N-Dibutyl-4-aminobutyltrimethoxysilan
 N-Hexyl-N-methyl-3-aminopropyltrimethoxysilan
 Ethylthiolmethyldiethoxysilan
 6-Hexylthioltriethoxysilan
 8-Octylthiolmethyldimethoxysilan
 Bis(3-propylthiol)-diethoxysilan
 Methylthiolmethyldimethoxysilan
 Trimethylchlorosilan
 Diphenyldichlorosilan
 Bis(pentafluorophenyl)dichlorosilan
 Trioctylchlorosilan
 Ethyltrichlorosilan
 Methoxypropyltrimethoxysilan
 Triisopropylchlorosilan

[0043] Die Modifizierung des Trägers Ausgangsmaterials erfolgt in der Weise, daß man das Trägers Ausgangsmaterial in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Pentan, Hexan, Heptan, Toluol oder Dichlormethan, suspendiert und zu dieser Suspension eine Lösung der siliziumorganischen Verbindung langsam zutropfen läßt und bei der Siedetemperatur des Lösungsmittels für mehrere Stunden reagieren läßt. Bei Raumtemperatur wird das nun modifizierte Trägermaterial mittels Filtration, Waschen und Trocknung nachbehandelt. Die Trocknung erfolgt bei 20 bis 140°C und 0,01 bis 0,001 bar. Die Reaktionstemperatur beträgt bevorzugt -20 bis +150°C, insbesondere 40 bis 150°C. Die Reaktionszeit beträgt 1 bis 36 Stunden, bevorzugt 1-3 Stunden. Es wird vorzugsweise im äquimolaren Bereich bezüglich des Gehalts an reaktiven Gruppen auf der Oberfläche des Trägermaterials gearbeitet. Die Reaktion wird unter Inertbedingungen durchgeführt.

[0044] Zur Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird mindestens eine Trägerkomponente mit mindestens einer Metallocen- und mit mindestens einer Kokatalysatorkomponente vermischt. Dabei ist die Reihenfolge der Mischung der verschiedenen Komponenten unerheblich. Bevorzugt werden zunächst die Metallocen- und die Kokatalysatorkomponente miteinander vermischt und dann der erhaltene kationische Komplex mit der Trägerkomponente vermischt. Die Vermischung erfolgt in einem geeigneten Lösungsmittel wie Pentan, Heptan, Toluol, Dichlormethan oder Dichlorbenzol, in dem die inertisierte oder modifizierte Trägerkomponente suspendiert wird und eine Lösung der Metallocen- und Kokatalysatorkomponente zugeetropt wird oder bevorzugt so, daß bis zu 370 % des Porenvolumens der Trägerkomponente als Lösung der Metallocen- und Kokatalysatorkomponente insgesamt zu der trockenen Trägerkomponente zugegeben werden. Die Herstellung des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems wird bei -20 bis 150°C, bevorzugt bei 20 bis 50°C und einer Kontaktzeit zwischen 15 Minuten und 25 Stunden, bevorzugt zwischen 15 Minuten und 5 Stunden durchgeführt. Lösungsmittelreste werden in Ölpumpenvakuum entfernt.

[0045] Man erhält das erfindungsgemäße Katalysatorsystem mit einem Metallocengehalt, bevorzugt Zirkoniumgehalt von 0,001 bis 2 mmol Zr/g_{Träger}, bevorzugt von 0,01 bis 0,5 mmol Zr/g_{Träger}, besonders bevorzugt 0,01 bis 0,1 mmol Zr/g_{Träger}. Das Kokatalysator/Zirkoniumverhältnis, bevorzugt das Bor/Zirkoniumverhältnis, liegt von 2:1 bis 1:1.

[0046] In dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem sind die Übergangsmetallverbindungen, z.B. ein Metallocen und der Cokatalysator am Träger nicht kovalent gebunden.

[0047] Die vorliegende Erfindung betrifft auch ein Verfahren zur Herstellung eines Polyolefins durch Polymerisation eines oder mehrerer Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems, enthaltend mindestens einen inerti-
 5 serten oder chemisch modifizierten Träger. Unter dem Begriff Polymerisation wird eine Homopolymerisation wie auch eine Copolymerisation verstanden.

[0048] Bevorzugt werden Olefine der Formel $R^u-CH=CH-R^v$ polymerisiert, worin R^u und R^v gleich oder verschieden sind und ein Wasserstoffatom oder einen kohlenstoffhaltigen Rest mit 1 bis 20 C-Atomen, insbesondere 1 bis 10 C-Atomen, bedeuten, und R^u und R^v zusammen mit den sie verbindenden Atomen einen oder mehrere Ringe bilden
 10 können. Beispiele für solche Olefine sind 1-Olefine mit 2 bis 40, vorzugsweise 2 bis 10 C-Atomen, wie Ethylen, Propen, 1-Buten, 1-Penten, 1-Hexen, 4-Methyl-1-penten oder 1-Octen, Styrol, Diene wie 1,3-Butadien, 1,4-Hexadien, Vinyl-norbornen oder Norbornadien und cyclische Olefine wie Norbornen, Tetracyclododecen oder Methylnorbornen. Bevorzugt werden in dem erfindungsgemäßen Verfahren Ethen oder Propen homopolymerisiert, oder Ethen mit einem oder mehreren 1-Olefinen mit 3 bis 20 C-Atomen, wie Propen, und/oder einem oder mehreren Dienen mit 4 bis 20 C-
 15 Atomen, wie 1,4-Butadien oder Norbornadien, copolymerisiert. Beispiele solcher Copolymere sind Ethen/Propen-Copolymere und Ethen/Propen/1,4-Hexadien-Copolymere.

[0049] Die Polymerisation wird bevorzugt bei einer Temperatur von -60 bis 250°C, besonders bevorzugt 50 bis 200°C, durchgeführt. Der Druck beträgt bevorzugt 0,5 bis 2000 bar, besonders bevorzugt 5 bis 64 bar.

[0050] Die Polymerisationszeit beträgt von 10 Minuten bis 10 Stunden, bevorzugt von 30 Minuten bis 120 Minuten.

[0051] Die Polymerisation kann in Lösung, in Masse, in Suspension oder in der Gasphase, kontinuierlich oder diskontinuierlich, ein- oder mehrstufig durchgeführt werden.

[0052] Bevorzugt enthält das in dem erfindungsgemäßen Verfahren eingesetzte Katalysatorsystem eine Übergangsmetallverbindung der Metallocenkomponente. Es können auch Mischungen zweier oder mehrerer Übergangsmetallverbindungen der Metallocenkomponente eingesetzt werden, z.B. zur Herstellung von Polyolefinen mit breiter oder
 25 multimodaler Molmassenverteilung und sogenannten Reaktorblends.

[0053] Mit Hilfe des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems kann eine Vorpolymerisation erfolgen. Zur Vorpolymerisation wird bevorzugt das (oder eines der) in der Polymerisation eingesetzte(n) Olefin(e) verwendet.

[0054] Das geträgerte Katalysatorsystem kann als Pulver oder noch mit Lösemittel behaftet in einem inerten Suspensionsmittel wieder resuspendiert werden. Die Suspension kann in das Polymerisationssystem eingeführt werden.

[0055] Vor der Zugabe des erfindungsgemäßen geträgerten Katalysatorsystems in das Polymerisationssystem ist eine Reinigung des Olefins mit einer Aluminiumalkylverbindung, wie beispielsweise Trimethylaluminium, Triethylaluminium, Triisobutylaluminium, Trioctylaluminium, Isoprenylaluminium oder Aluminosilane zur Inertisierung des Polymerisationssystems (beispielsweise zur Abtrennung vorhandener Katalysatorgifte im Olefin) vorteilhaft. Diese Reinigung kann sowohl im Polymerisationssystem selbst erfolgen, oder das Olefin wird vor der Zugabe in das Polymerisationssystem mit der Al-Verbindung in Kontakt gebracht und anschließend wieder getrennt. Wird diese Reinigung im Polymerisationssystem selbst durchgeführt, wird die Aluminiumalkylverbindung in einer Konzentration von 0,01 bis 100 mmol Al pro kg Reaktorinhalt dem Polymerisationssystem zugesetzt. Bevorzugt werden Triisobutylaluminium und Triethylaluminium in einer Konzentration von 0,1 bis 10 mmol Al pro kg Reaktorinhalt eingesetzt.

[0056] Als Molmassenregler und/oder zur Steigerung der Aktivität wird, falls erforderlich, Wasserstoff zugegeben. Der Gesamtdruck im Polymerisationssystem beträgt 0,5 bis 2500 bar, bevorzugt 2 bis 1500 bar.

[0057] Dabei wird das Katalysatorsystem in einer Konzentration, bezogen auf das Übergangsmetall von bevorzugt 10^{-3} bis 10^{-8} , besonders bevorzugt 10^{-4} bis 10^{-7} mol Übergangsmetall pro dm^3 Lösemittel bzw. pro dm^3 Reaktorvolumen angewendet.

[0058] Wenn die Polymerisation als Suspensions- oder Lösungspolymerisation durchgeführt wird, wird ein für das Ziegler-Niederdruckverfahren gebräuchliches inertes Lösemittel verwendet. Beispielsweise arbeitet man in einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Kohlenwasserstoff; als solcher sei beispielsweise Propan, Butan, Hexan, Heptan, Isooctan, Cyclohexan, Methylcyclohexan genannt. Weiterhin kann eine Benzin- bzw. hydrierte Dieselölfraction benutzt werden. Brauchbar ist auch Toluol. Bevorzugt wird im flüssigen Monomeren polymerisiert.

[0059] Werden inerte Lösemittel verwendet, werden die Monomeren gasförmig oder flüssig zudosiert.

[0060] Die Dauer der Polymerisation ist beliebig, da das erfindungsgemäß zu verwendende Katalysatorsystem einen nur geringen zeitabhängigen Abfall der Polymerisationsaktivität zeigt.

[0061] Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Polymere sind insbesondere zur Herstellung von Formkörpern wie Folien, Platten oder Grobholkörpern (z.B. Rohre) geeignet.

[0062] Mit dem erfindungsgemäßen Katalysatorsystem wird eine Katalysatoraktivität von 170 bis 250 kg PP/g Metallocen xh erreicht.

[0063] Die Erfindung wird anhand von Beispielen näher erläutert.

Beispiele

[0064] Allgemeine Angaben: Die Herstellung und Handhabung der organometallischen Verbindungen erfolgte unter Ausschluß von Luft und Feuchtigkeit unter Argon-Schutz (Schlenk-Technik). Alle benötigten Lösungsmittel wurden vor Gebrauch durch mehrstündiges Sieden über einem geeigneten Trockenmittel und anschließende Destillation unter Argon absolutiert. Als sphärische, poröse Trägermaterialien wurden Silicas eingesetzt wie z.B. MS-Typen der Fa. PQ Corporation, ES- oder EP-Typen der Fa. Crosfield, oder Silica-Typen 948, 952, 955 der Fa. Grace Davison oder ähnliche.

[0065] Die Verbindungen wurden mit ^1H -NMR, ^{13}C -NMR und IR-Spektroskopie charakterisiert.

Beispiel 1: 1,4-Bis(dipentafluorophenylboran)-2,3,5,6-tetrafluorbenzol

[0066] 1.54 g (5 mmol) Dibromotetrafluorobenzol werden in 40 ml n-Hexan gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 6.4 ml n-BuLi (10 mmol) langsam zugetropft und 1 Std. lang gerührt. Anschließend werden 3.80 g (5 mmol) Bis(pentafluorophenyl)borylchlorid in 40 ml n-Hexan gelöst und ebenfalls zu der obigen Lösung zugetropft. Die erhaltene Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein weißer Niederschlag abscheidet. Dieser wird durch Filtration abgetrennt und das erhaltene Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Die Ausbeute des so erhaltenen, als gelbes Öl anfallendes, 1,4-Bis(dipentafluorophenylboryl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol beträgt 81 %.

Beispiel 2: Bis(dipentafluorophenylboryl)acetylen

[0067] 1.06 g (5 mmol) Bis(chlorodimethylsilyl)acetylen werden in 40 ml n-Hexan gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden langsam 3.80 g (10 mmol) Bis(pentafluorophenyl)borylchlorid in 40 ml n-Hexan zugetropft. Es wird 1 Std. bei -78°C gerührt und anschließend langsam auf RT erwärmt. Lösemittel und entstandenes Dimethyldichlorsilan werden im Hochvakuum entfernt. Das verbleibende, gelbe Öl wird anschließend fraktioniert destilliert. Dabei fallen 2.2 g (61.7 % Ausbeute) Bis(dipentafluorophenylboryl)acetylen an.

Beispiel 3: [(Dipentafluorophenylbor)ethinyl]trimethylsilan

[0068] 1.12 g (5 mmol) (Iodoethinyl)trimethylsilan werden in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 3.2 ml n-BuLi (5 mmol, 1.6 M in Hexan) langsam zugetropft und 2 Std. lang gerührt. Anschließend werden 1.90 g (5 mmol) Bis(pentafluorophenyl)borylchlorid in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und ebenfalls zu der obigen Lösung zugetropft. Die erhaltene Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein weißer Niederschlag abscheidet. Dieser wird durch Filtration abgetrennt. Von dem erhaltenen Filtrat wird das Lösemittel im Vakuum entfernt. Das verbleibende, gelbe Öl wird anschließend fraktioniert destilliert. Dabei fallen 1.66 g (75 % Ausbeute) [(Dipentafluorophenylbor)ethinyl]trimethylsilan an.

Beispiel 4: [(Diphenylphosphino)ethinyl]-dipentafluorophenylboran

[0069] 1.05 g (5 mmol) Diphenyl-ethinylphosphan werden in 40 ml Diethylether gelöst und auf -78°C gekühlt. Zu dieser Lösung werden 3.2 ml n-BuLi (5 mmol, 1.6 M in Hexan) langsam zugetropft und 2 Std. lang gerührt. Dabei erfolgt eine spontane Rot/Braunfärbung der Lösung. Anschließend werden 1.90 g (5 mmol) Bis(pentafluorophenyl)borylchlorid in 40 ml Tetrahydrofuran gelöst und zu der obigen Lösung zugetropft. Die erhaltene Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Dieser wird durch Filtration abgetrennt und das erhaltene Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Die Ausbeute des so erhaltenen, als oranges Öl anfallende, [(Diphenylphosphino)ethinyl]-dipentafluorophenylborans beträgt 57 %.

Beispiel 5: Triphenylcarbenium[(dipentafluorophenylboran)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]-tripentafluorophenylborat

[0070] 0.62 g Brompentafluorobenzol (2.5 mmol) werden in 40 ml Diethylether gelöst und bei -78°C mit 1.6 ml n-BuLi (2.5 mmol, 1.6 M in Hexan) versetzt. Die Suspension wird 1 Std. bei -10°C gerührt. Anschließend werden 2.1 g (2.5 mmol) 1,4-Bis(dipentafluorophenylboryl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol in 40 ml n-Hexan zu der obigen Lösung langsam zugetropft. Die erhaltene Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Dieser wird durch Filtration abgetrennt und das erhaltene Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeeengt. Das so erhaltene Lithiumsalz wird in 40 ml n-Pentan aufgenommen und bei Raumtemperatur mit 0.7 g (2.5 mmol) Triphenylmethylchlorid versetzt. Nach 8 Std. Rühren wird der orange Feststoff filtriert. Das Filtrat wird in Methylenchlorid extrahiert, um das entstandenen LiCl abzutrennen. Fällung mit n-Pentan ergibt einen orangen Feststoff (Ausbeute 56%).

EP 0 824 113 B1

Beispiel 6:

[0071] 10 g SiO₂ (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 600°C im Argonstrom) wurden in 50 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Rühren langsam mit einer Lösung von 100 mg (0,229 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl) zirkoniumdimethyl und 128 mg (0,153 mmol) 1,4-Bis(dipentafluorophenylboran)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol in 3 ml Toluol versetzt. Man ließ 1 h bei Raumtemperatur rühren und entfernte dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurden 1 g des geträgerten Katalysators in 30 cm³ Exxsol resuspendiert.

Polymerisation:

[0072] Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0,5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxsol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 1,4 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 144 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 7:

[0073] Zu einer Lösung von 100 mg (0,229 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methylindenyl)zirkoniumdimethyl und 143 mg (0,114 mmol) Triphenylcarbenium[(dipentafluorophenylboran)-2,3,5,6-tetrafluorophenyl]triphenylfluorophenylborat in 50 ml Toluol werden portionsweise 10 g SiO₂ (MS 3030, Fa. PQ, getrocknet bei 600°C im Argonstrom) zugegeben. Man ließ 1 h bei Raumtemperatur rühren und entfernte dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurden 1 g des geträgerten Katalysators in 30 cm³ Exxsol resuspendiert.

Polymerisation:

[0074] Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0,5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxsol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 60°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 60°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 1,8 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 186 kg PP/g Metallocen x h.

Beispiel 8:

1,4-Bis(dibromoboryl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol

[0075] Zu 10 g (40 mmol) BBr₃ werden portionsweise 4,44 g (20 mmol) festes 1,4-Bis(trimethylsilyl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol gegeben. Die Mischung wird 5 Std. auf 80°C erwärmt. Anschließend wird flüchtiges Me₃SiBr an der Ölpumpe entfernt.

[0076] Das resultierende Produkt hat eine ausreichende Reinheit, um direkt weiter umgesetzt zu werden. Die Ausbeute beträgt 76 %.

Beispiel 9:

Bis(triphenylcarbenium)-1,4-bis((tri-pentafluorophenyl)boryl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol

[0077] Zu 3,8 ml Brompentafluorobenzol (30 mmol) werden in 50 ml Diethylether bei -78°C 19 ml n-BuLi (30 mmol) gegeben. Es wird 1 Std. bei dieser Temperatur gerührt. Anschließend werden 2,5 g 1,4-Bis(dibromoboryl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol (5 mmol) portionsweise zugegeben. Die erhaltene Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Dieser wird durch Filtration abgetrennt und das erhaltene Filtrat im

EP 0 824 113 B1

Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Das so erhaltene Dilithiumsalz wird in 100 ml Pentan aufgenommen und bei Raumtemperatur mit 2.8 g (10 mmol) Triphenylmethylchlorid versetzt. Nach 8 Std. Rühren wird der orange/rote Feststoff filtriert. Das Filtrat wird in Methylenchlorid extrahiert, um das entstandene LiCl abzutrennen. Fällung mit n-Pentan ergibt einen orange/roten Feststoff (Ausbeute 64 %).

Beispiel 10:

Bis(N,N-dimethylanilinium)-1,4-bis-((tri-[pentafluorophenyl]-boryl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol

[0078] 1.22 g Brompentafluorobenzol (5 mmol) werden in 40 ml n-Hexan gelöst und bei -78°C mit 3.2 ml (5 mmol) n-BuLi versetzt. Die Suspension wird 1 Std. bei -78°C gerührt. Anschließend werden 2.1 g 1,4-Bis(dipentafluorophenylboryl)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol (2.5 mmol) in 40 ml Hexan zu der obigen Lösung zuge tropft. Die erhaltene Suspension wird langsam auf Raumtemperatur erwärmt, wobei sich ein Niederschlag abscheidet. Dieser wird durch Filtration abgetrennt und das erhaltene Filtrat im Vakuum bis zur Trockne eingeengt. Das so erhaltene Dilithiumsalz wird in 40 ml Pentan aufgenommen und bei Raumtemperatur mit 1,6 g Dimethylaniliniumchlorid versetzt. Nach 8 Std. Rühren wird der weiße Feststoff filtriert. Das Filtrat wird in Methylenchlorid extrahiert, um das entstandene LiCl abzutrennen. Die Fällung mit Pentan ergibt einen weißen Feststoff (Ausbeute 67 %).

Beispiel 11:

Inertisierung des Trägermaterials

[0079] 10 g SiO₂ (PQ MS 3030, Fa. PQ Corporation, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) wurden tropfenweise unter Rühren langsam mit 40 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Es wurde dann soviel Toluol zugesetzt, daß eine leicht rührbare Suspension entstand. Man ließ noch 10 Minuten rühren und filtrierte dann vom Lösungsmittel ab. Der Filterrückstand wurde noch zweimal mit 35 ml Toluol gewaschen. Im Ölpumpenvakuum wurde das so vorbehandelte Trägermaterial bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt 18 g inertisiertes Trägermaterial.

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

[0080] 1,5 g inertisiertes SiO₂ wurden in 50 ml Toluol suspendiert und tropfenweise unter Rühren langsam mit einer Lösung von 20 mg (0,034 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl und 28 mg (0,034 mmol) 1,4-Bis(dipentafluorophenylboran)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol in 6 ml Toluol versetzt. Man ließ 2 h bei Raumtemperatur langsam rühren und entfernte dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurde das geträgerte Katalysatorsystem in 30 cm³ iso-Hexan resuspendiert.

Polymerisation

[0081] Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0,5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxsol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 1,8 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 120 kg PP/g Metallocen x h. Schmp. = 159°C.

Beispiel 12:

Inertisierung des Trägermaterials

[0082] 2 g SiO₂ (PQ MS 3030, Fa. PQ Corporation, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) wurden in Toluol suspendiert und tropfenweise unter Rühren langsam mit 4 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Man ließ noch 30 min. rühren und filtrierte dann vom Lösungsmittel ab. Der Filterrückstand wurde noch zweimal mit 10 ml Toluol gewaschen. Im Ölpumpenvakuum wurde das so vorbehandelte Trägermaterial bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt 2,7 g inertisiertes Trägermaterial.

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

[0083] Zu einer Lösung von 20 mg (0,034 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl und 57 mg (0,034 mmol) Bis[triphenylcarbenium][2,3,5,6-tetrafluorophenyl-1,4-bis(tri(pentafluorophenyl)borat)] in 15 ml Toluol werden portionsweise 2 g inertisiertes SiO₂ zugegeben. Man ließ 12 h bei Raumtemperatur rühren und entfernte dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurden das geträgerte Katalysatorsystem in 30 cm³ iso-Hexan resuspendiert.

Polymerisation

[0084] Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0,5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxsol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 2,7 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 135 kg PP/g Metallocen x h. Schmp. = 160°C.

Beispiel 13

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

[0085] Zu einer Lösung von 100 mg (0,170 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl und 142 mg (0,085 mmol) Bis[triphenylcarbenium][2,3,5,6-tetrafluorophenyl-1,4-bis(tri(pentafluorophenyl)borat)] in 50 ml Toluol werden portionsweise 10 g inertisiertes SiO₂ analog Beispiel B zugegeben. Man ließ 4 h bei Raumtemperatur rühren und entfernte dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurden 1 g des geträgerten Katalysators in 30 cm³ iso-Hexan resuspendiert.

Polymerisation

[0086] Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0,5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxsol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt.

[0087] Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben. Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 1,7 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 175 kg PP/g Metallocen x h. Schmp. = 159°C

Beispiel 14 (erläutert nicht die beanspruchte Erfindung)

Inertisierung des Trägermaterials

[0088] 10 g SiO₂ (PQ MS 3030F, Fa. PQ Corporation, getrocknet bei 140°C und 10 mbar) wurden in Toluol suspendiert und tropfenweise unter Rühren langsam mit 20 ml 20%iger Trimethylaluminiumlösung in Varsol versetzt. Man ließ noch 30 Minuten rühren und filtrierte dann vom Lösungsmittel ab. Der Filtrerrückstand wurde noch zweimal mit 10 ml Toluol gewaschen. Im Ölpumpenvakuum wurde das so vorbehandelte Trägermaterial bei Raumtemperatur getrocknet. Man erhielt 13,7 g inertisiertes Trägermaterial.

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems

[0089] Zu einer Lösung von 20 mg (0,034 mmol) Dimethylsilandiylbis(2-methyl-4-phenylindenyl)zirkoniumdimethyl und 54 mg (0,068 mmol) Dimethylaniliniumtetrakis(pentafluorophenyl)borat in 10 ml Toluol werden portionsweise 2 g inertisiertes SiO₂ zugegeben. Man ließ 10 min. bei Raumtemperatur rühren und entfernte dann das Lösungsmittel im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz. Zum Einschleusen in das Polymerisationssystem wurden das geträgerte Katalysatorsystem in 30 cm³ iso-Hexan resuspendiert.

Polymerisation

[0090] Parallel dazu wurde ein trockener 16-dm³-Reaktor zunächst mit Stickstoff und anschließend mit Propylen gespült und mit 10 dm³ flüssigem Propylen befüllt. Dann wurden 0,5 cm³ einer 20%igen Triisobutylaluminiumlösung in Varsol mit 30 cm³ Exxsol verdünnt in den Reaktor gegeben und der Ansatz bei 30°C 15 Minuten gerührt. Anschließend wurde die Katalysator-Suspension in den Reaktor gegeben.

[0091] Das Reaktionsgemisch wurde auf die Polymerisationstemperatur von 65°C aufgeheizt (4°C/min) und das Polymerisationssystem 1 h durch Kühlung bei 65°C gehalten. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 2,5 kg Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer. Die Katalysatoraktivität betrug 125 kg PP/g Metallocen x h. Schmp. = 161°C

Beispiel 15:

Trägervorbehandlung

[0092] 20 g SiO₂ MS 3030 der Fa. PQ Corporation, getrocknet bei 100°C im Vakuum wurden in 200 ml Heptan suspendiert. Bei Raumtemperatur wurden unter Rühren und Argonüberleitung langsam 56 mmol Triisobutylaluminium-Lösung (als 2-molare Lösung in Varsol) innerhalb von 30 Minuten dazu gegeben, wobei ein Temperaturanstieg auf 48°C zu beobachten war. Über Nacht wird nachgerührt. Der Feststoff wird abfiltriert und je 2x mit 30 ml Heptan und dann 1x mit 30 ml Pentan gewaschen. Anschließend trocknet man im Ölpumpenvakuum bis zur Gewichtskonstanz.

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

[0093] 58,1 mg (0,122 mmol) Me₂Si(2-Me-Ind)2ZrCl₂ wurden in 50 ml Toluol suspendiert, mit 2,5 mmol Triisobutylaluminium-Lösung (als 2-molare Lösung in Varsol) versetzt, 10 Minuten gerührt und danach mit 5 g des obigen Trägermaterials versetzt. Weitere 60 Minuten wurde gerührt. Lösungsmittelreste werden dann im Ölpumpenvakuum entfernt.

Polymerisation:

[0094] Parallel dazu wurde ein trockener 2-dm³-Autoklav zunächst mit Stickstoff und anschließend mit 10 g Accurel der Fa. Akzo sowie 200 ml flüssigem Propylen und 2,5 mmol Triisobutylaluminium-Lösung (als 2 molare Lösung in Varsol) befüllt. Dann wurden 1,034 g des geträgerten Katalysators und danach 0,030 mmol 1,4-Bis(dipentafluorophenylboran)-2,3,5,6-tetrafluorobenzol, gelöst in Toluol, in den Reaktor gegeben. 30 Minuten wurde ohne externe Heizung polymerisiert und danach weitere 90 Minuten bei 65°C und 25 bar. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultieren 250 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer.

Beispiel 16:

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

[0095] 3 g SiO₂, das bei 800°C dehydratisiert worden ist, wurden in Pentan suspendiert und mit 7,5 ml 20 %iger TEA-Lösung versetzt. Man isolierte den inertisierten Träger durch Abdekantieren, sechsmaliges Waschen mit Pentan und Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum. Der Träger wurde in Toluol resuspendiert und mit einer Lösung von 200 mg Bis-[triphenylcarbenium]-[2,3,5,6-tetrafluorophenyl-1,4-bis-(tri(pentafluorophenyl)borat)] in warmem Toluol versetzt. Das Toluol wurde dann im Vakuum entfernt und man erhielt ein frei fließendes Pulver, das erneut in Pentan aufgenommen und mit 48 mg Cp₂HfMe₂ gelöst in Pentan versetzt wurde. Nach 15 Minuten Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Polymerisation

[0096] Parallel dazu wurde ein trockener 1-dm³-Autoklav zunächst mit Stickstoff gespült. 300 ml absolutes Hexan wurden vorgelegt und 100 mg des obigen Katalysatorsystems suspendiert in 100 ml Hexan eingeschleust. 14 bar Ethylendruck wurden aufgepreßt und bei 60°C polymerisiert. Nach 20 Minuten wurde entspannt, auf Raumtemperatur abgekühlt und das erhaltene Polymer abfiltriert. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 121 g Polyethylen.

Beispiel 17:

Herstellung des geträgerten Katalysatorsystems:

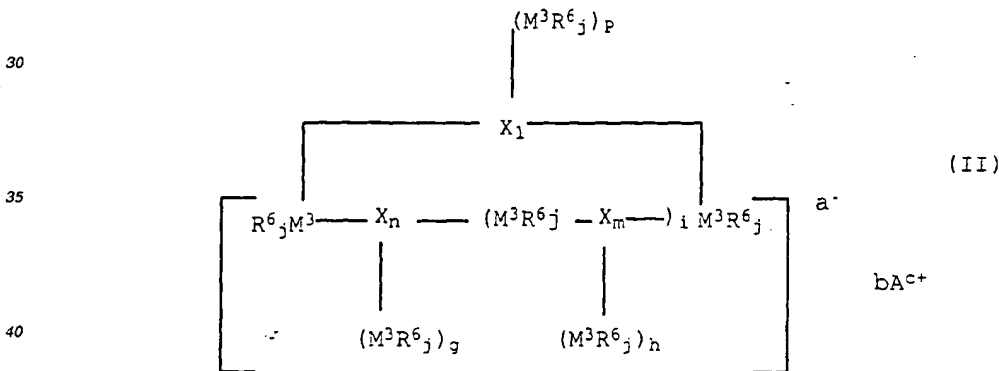
- 5 **[0097]** 1 g SiO_2 wurden in Pentan suspendiert und mit 0,8 ml 20 %iger TEA-Lösung versetzt. Man isolierte den inertisierten Träger durch Abdekantieren, zweimaliges Waschen mit Pentan und Entfernen von Lösungsmittelresten im Vakuum. Der Träger wurde in Toluol resuspendiert und mit einer Lösung von 63 mg Bis[triphenylcarbenium]-[2,3,5,6-tetrafluorophenyl-1,4-bis(tri(pentefluorophenyl)borat)] in warmem Toluol versetzt. Das Toluol wurde dann im Vakuum entfernt und man erhielt ein frei fließendes Pulver, das erneut in Pentan aufgenommen und mit 15 mg rac-
- 10 Dimethylsilyl-bis-(tetrahydroindenyl)zirkoniumdimethyl gelöst in Pentan versetzt wurde. Nach 15 Minuten Rühren wurde das Lösungsmittel im Vakuum entfernt.

Polymerisation:

- 15 **[0098]** Parallel dazu wurde ein trockener 1-dm³-Autoklav zunächst mit Stickstoff, dann mit Propylen gespült. 300 ml flüssiges Propylen wurden vorgelegt und 912 mg des obigen Katalysators eingeschleust. Die Polymerisation wurde bei 40°C für 20 Minuten durchgeführt. Gestoppt wurde die Polymerisation durch Abgasen des restlichen Propylens. Das Polymer wurde im Vakuumtrockenschrank getrocknet. Es resultierten 378 g Polypropylen-Pulver. Der Reaktor zeigte keine Beläge an Innenwand oder Rührer.

Patentansprüche

1. Geträgertes Katalysatorsystem, enthaltend mindestens eine Übergangsmetallverbindung der III., IV., V. oder VI. Nebengruppe des Periodensystems der Elemente, mindestens einen Cokatalysator mit der allgemeinen Formel (II)



worin

- 45 R^6 unabhängig voneinander gleich oder verschieden ein Halogenatom oder eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind,
- 50 X die Elemente M^3 durch kovalente Bindungen miteinander verbinden und unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C_1 - C_{40} -kohlenstoffhaltige Gruppe sind,
- M^3 unabhängig voneinander gleich oder verschieden sind und ein Element der Gruppe IIa, IIIa, IVa oder Va des Periodensystems der Elemente bedeuten,
- 55 a eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, b eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, c eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist und $a=b \cdot c$ ist,
- n gleich 0 oder 1 ist,

m gleich 0 oder 1 ist,

l gleich 0 oder 1 ist,

5 g eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist n eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist, p eine ganze Zahl von 0 bis 10 ist,

i eine ganze Zahl von 0 bis 1000 ist,

10 j eine ganze Zahl von 1 bis 6 ist,

A ein Kation der Gruppe Ia, IIa, IIIa des Periodensystems der Elemente, ein Carbenium-, Oxonium- oder Sulfoniumkation oder eine quartäre Ammonium-Verbindung ist,

15 wenn a=0 ist, so handelt es sich um eine neutrale chemische Verbindung, wenn a>=1 ist, so handelt es sich um eine negativ geladene Verbindung mit b Kationen A^{c+} als Gegenionen und wobei Übergangsmetallverbindungen und Cokatalysator (II) am Träger nicht kovalent gebunden sind und kein Aluminoxan als Cokatalysator enthalten ist und n, m und l nicht gleichzeitig 0 sind.

20 2. Geträgertes Katalysatorsystem nach Anspruch 1, wobei X unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C₁-C₄₀-zweibindige kohlenstoffhaltige Gruppe oder eine C₁-C₄₀-dreibindige kohlenstoffhaltige Gruppe sind.

3. Geträgertes Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 2, wobei

25 X unabhängig voneinander gleich oder verschieden eine C₁-C₄₀-Alkyl-, C₁-C₄₀-Halogenalkyl-, C₆-C₄₀-Aryl-, C₆-C₄₀-Halogenaryl-, C₇-C₄₀-Arylalkyl- oder C₇-C₄₀-Halogenarylalkyl-, C₂-C₄₀-Alkyl-, C₂-C₄₀-Halogenalkyl-, C₂-C₄₀-Alkenyl- oder C₂-C₄₀-Halogen-Alkenyl-Gruppe oder eine C₁-C₄₀-Alkantriyl-, C₁-C₄₀-Halogenalkantriyl-, C₆-C₄₀-Arentriyl-, C₆-C₄₀-Halogenarentriyl-, C₇-C₄₀-Arenalkantriyl-, C₇-C₄₀-Halogenarenalkantriyl-, C₂-C₄₀-Alkintriyl-, C₂-C₄₀-Halogenalkintriyl-, C₂-C₄₀-Alkentiyl- oder C₂-C₄₀-Halogenalkentiyl-Gruppe sind.

30 4. Geträgertes Katalysatorsystem nach Anspruch 1 bis 3, wobei

R⁶ ein C₁-C₄₀-Kohlenwasserstoffrest, der mit Halogenen wie Fluor, Chlor, Brom oder Iod halogeniert oder perhalogeniert sein kann, eine halogenierte oder perhalogenierte C₁-C₃₀-Alkylgruppe oder eine halogenierte oder perhalogenierte C₆-C₃₀-Arylgruppe bedeutet,

X eine C₆-C₃₀-Arylgruppe eine C₂-C₃₀-Alkanylgruppe oder eine C₂-C₃₀-Alkinylgruppe bedeutet, die halogeniert oder perhalogeniert sein kann,

40 j 1 oder 2 wenn M³ ein Element der Gruppe IIa,
2 oder 3 wenn M³ ein Element der Gruppe IIIa,
3 oder 4 wenn M³ ein Element der Gruppe IVa und
4 oder 5 wenn M³ ein Element der Gruppe Va bedeutet,

45 i eine ganze Zahl von 0 bis 6 ist,

a, b, und c sind 0, 1 oder 2, g, h, und p sind 0 oder 1,

A Carbenium-Ionen (R₃C⁺) oder quartäre Ammonium-Ionen mit einer aciden H-Funktion (R₃NH⁺) ist.

50 5. Geträgertes Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 4, wobei

M³ Bor ist,

55 A quartäre Ammoniumsalze mit aciden H-Funktionen bedeutet.

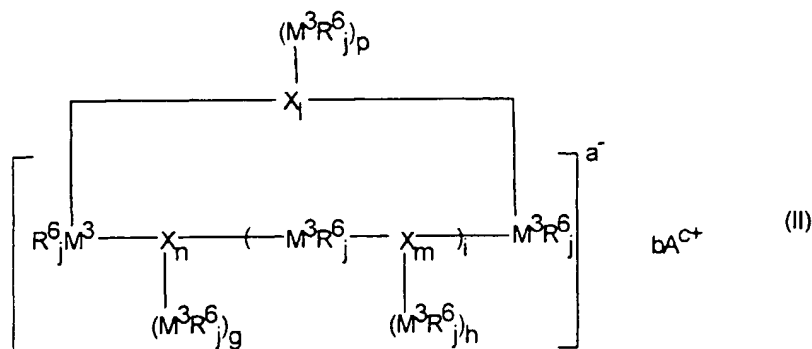
6. Geträgertes Katalysatorsystem nach den Ansprüchen 1 bis 5, wobei das Trägermaterial vor Inkontaktbringen mit der Übergangsmetallverbindung und dem Cokatalysator mit einer aluminium-, bor-, magnesium- oder siliziumor-

ganischen Verbindung umgesetzt wird.

7. Verfahren zur Herstellung eines geträgerten Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, wobei mindestens eine Trägerkomponente mit mindestens einer Übergangsmetall- und mit mindestens einer Cokatalysatorkomponente (II) vermischt wird.
8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei zunächst die Übergangsmetall- und die Cokatalysatorkomponente miteinander vermischt und dann der erhaltene kationische Komplex mit der Trägerkomponente vermischt werden.
9. Verfahren zur Herstellung einer Polyolefine, wobei ein oder mehrere Olefine in Gegenwart des erfindungsgemäßen Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6, polymerisiert werden.
10. Verwendung des Katalysatorsystems nach einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 6 zur Herstellung von Polyolefinen.

Claims

1. A supported catalyst system comprising at least one transition metal compound of subgroup III, IV, V or VI of the Periodic Table of the Elements, at least one cocatalyst having the formula (II)



in which

R^6 independently at each occurrence is identical or different and is a halogen atom or a C_1 - C_{40} carbon-containing group,

X join the elements M^3 to one another by covalent bonds and independently at each occurrence is identical or different and is a C_1 - C_{40} carbon-containing group,

M^3 independently at each occurrence is identical or different and is an element of group IIa, IIIs, IVa or Va of the Periodic Table of the Elements,

a is an integer from 0 to 10, b is an integer from 0 to 10, c is an integer from 0 to 10 and $a = b \cdot c$,

n is 0 or 1,

m is 0 or 1,

l is 0 or 1,

g is an integer from 0 to 10, h is an integer from 0 to 10, p is an integer from 0 to 10,

i is an integer from 0 to 1000,

j is an integer from 1 to 6, and

A is a cation of group Ia, IIa, IIIa of the Periodic Table of the Elements, a carbenium, oxonium or sulfonium cation, or a quaternary ammonium compound;

if a is 0 then the chemical compound is neutral; if $a \geq 1$, then it is a negatively charged compound with b cations A^{c+} as counterions, and where transition metal compound and cocatalyst (II) are not bonded covalently to the support, there is no aluminoxane present as cocatalyst, and n , m and l are not simultaneously 0.

2. A supported catalyst system as claimed in claim 1, where X independently at each occurrence is identical or different and is a C₁-C₄₀ divalent carbon-containing group or a C₁-C₄₀ trivalent carbon-containing group.

3. A supported catalyst system as claimed in claims 1 and 2, where

X independently at each occurrence is identical or different and is a C₁-C₄₀-alkylene, C₁-C₄₀-haloalkylene, C₆-C₄₀-arylene, C₆-C₄₀-haloarylene, C₇-C₄₀-arylalkylene or C₇-C₄₀-haloarylalkylene, C₂-C₄₀-alkynylene, C₂-C₄₀-haloalkynylene, C₂-C₄₀-alkenylene or C₂-C₄₀-haloalkenylene group, or a C₁-C₄₀-alkanetriyl, C₁-C₄₀-haloalkanetriyl, C₆-C₄₀-arenetriyl, C₆-C₄₀-haloarenetriyl, C₇-C₄₀-arenealkanetriyl, C₇-C₄₀-haloarenealkanetriyl, C₂-C₄₀-alkynetriyl, C₂-C₄₀-haloalkynetriyl, C₂-C₄₀-alkenetriyl or C₂-C₄₀-haloalkenetriyl group.

4. A supported catalyst system as claimed in any of claims 1 to 3, where

R⁶ is a C₁-C₄₀-hydrocarbon radical which can be halogenated or perhalogenated with halogens such as fluorine, chlorine, bromine or iodine, a halogenated or perhalogenated C₁-C₃₀-alkyl group, or a halogenated or perhalogenated C₆-C₃₀-aryl group,

X is a C₆-C₃₀-arylene group, a C₂-C₃₀-alkenylene group or a C₂-C₃₀-alkynylene group which can be halogenated or perhalogenated,

j is 1 or 2 if M³ is an element of group IIa,
2 or 3 if M³ is an element of group IIIa,
3 or 4 if M³ is an element of group IVa and
4 or 5 if M³ is an element of group Va,

i is an integer from 0 to 6,

a, b and c are 0, 1 or 2, g, h and p are 0 or 1, and

A is carbenium ions (R₃C⁺) or or quaternary ammonium ions having an acidic H function (R₃NH⁺).

5. A supported catalyst system as claimed in any of claims 1 to 4, where

M³ is boron,

A is quaternary ammonium salts having acidic H functions.

6. A supported catalyst system as claimed in any of claims 1 to 5, where the support material, before being brought into contact with the transition metal compound and the cocatalyst, is reacted with an organoaluminum, organoboron, organomagnesium or organosilicon compound.

7. A process for preparing a supported catalyst system as claimed in one or more of claims 1 to 6, where at least one support component is mixed with at least one transition metal component and with at least one cocatalyst component (II).

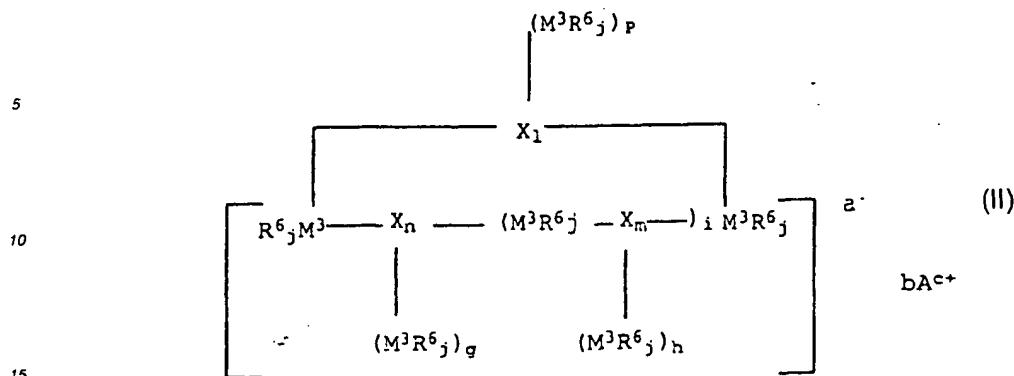
8. A process as claimed in claim 7, where first of all the transition metal component and the cocatalyst component are mixed with one another and then the resulting cationic complex is mixed with the support component.

9. A process for preparing a polyolefin, where one or more olefins are polymerized in the presence of the catalyst system as claimed in one or more of claims 1 to 6.

10. The use of the catalyst system as claimed in one or more of claims 1 to 6 for preparing polyolefins.

Revendications

1. Système catalytique sur support, contenant au moins un composé métallique de transition du groupe secondaire III, IV, V ou VI du Système Périodique des Éléments, au moins un cocatalyseur ayant la formule générale (II) :



dans laquelle

- 20 R^6 sont, indépendamment l'un de l'autre et identiquement ou de manière différente, un atome d'halogène ou un groupe contenant du carbone en C_1-C_{40} .
- x relie les éléments M^3 par des liaisons covalentes et sont indépendamment l'un de l'autre, d'une manière identique ou différente, un groupe contenant du carbone en C_1-C_{40} .
- 25 M^3 sont indépendamment l'un de l'autre identiques ou différents et représentent un élément du groupe IIa, IIIa, IVa ou Va du Système Périodique des Eléments,
- a est un nombre entier de 0 à 10, b un nombre entier de 0 à 10, c un nombre entier de 0 à 10 et $a=b-c$,
- n est égal à 0 ou à 1,
- m est égal à 0 ou à 1,
- l est égal à 0 ou à 1,
- 30 g est un nombre entier de 0 à 10, h un nombre entier de 0 à 10, p un nombre entier de 0 à 10,
- i est un nombre entier de 0 à 1000,
- j est un nombre entier de 1 à 6,
- A est un cation du groupe Ia, IIa, IIIa du Système périodique des Eléments, un cation carbénium, oxonium ou sulfonium ou un composé d'ammonium quaternaire,

35 si $a=0$, il s'agit d'un composé chimique neutre, si $a \geq 1$, il s'agit d'un composé négativement chargé avec b cations A^{c+} comme contre-ions,

les composés de métal de transition et le cocatalyseur (II) n'étant pas liés de manière covalente sur le support et aucun aluminoxane n'étant contenu comme cocatalyseur, n, m et l n'étant pas simultanément égaux à 0.

- 40 2. Système catalytique sur support suivant la revendication 1, dans lequel X sont indépendamment, d'une manière identique ou différente, un groupe contenant du carbone à double liaison en C_1-C_{40} ou un groupe contenant du carbone à triple liaison en C_1-C_{40} .

- 45 3. Système catalytique sur support suivant l'une des revendications 1 et 2, dans lequel

X sont, indépendamment, de manière identique ou différente, un groupe alkylène en C_1-C_{40} , halogénoalkylène en C_1-C_{40} , arylène en C_6-C_{40} , halogénoarylène en C_6-C_{40} , arylalkylène en C_7-C_{40} ou halogénoarylalkylène en C_7-C_{40} , alcynylène en C_2-C_{40} , halogénoalcynylène en C_2-C_{40} , alcénylène en C_2-C_{40} ou halogénoalcénylène en C_2-C_{40} ou un groupe alcanetriyle en C_1-C_{40} , halogénoalcanetriyle en C_1-C_{40} , arènetriyle en C_6-C_{40} , halogénoarènetriyle en C_6-C_{40} , arénalcanetriyle en C_7-C_{40} , halogénoarénalcanetriyle en C_7-C_{40} , alcynetriyle en C_2-C_{40} , halogénoalcynetriyle en C_2-C_{40} , alcènetriyle en C_2-C_{40} ou halogénoalcènetriyle en C_2-C_{40} .

- 55 4. Système catalytique sur support suivant l'une des revendications 1 à 3, dans lequel

R^6 représente un radical d'hydrocarbure en C_1-C_{40} , qui peut être halogéné ou perhalogéné avec des halogènes,

tels que du fluor, du chlore, du brome ou de l'iode, un groupe alkyle en C_1 - C_{30} halogéné ou perhalogéné ou un groupe aryle en C_6 - C_{30} halogéné ou perhalogéné,

X représente un groupe arylène en C_6 - C_{30} , un groupe alcénylène en C_2 - C_{30} ou un groupe alcynylène en C_2 - C_{30} , qui peut être halogéné ou perhalogéné,

j est égal à 1 ou à 2, si M^3 est un élément du groupe IIa,
à 2 ou à 3, si M^3 est un élément du groupe IIIa,
à 3 ou à 4, si M^3 est un élément du groupe IVa, et
à 4 ou à 5, si M^3 est un élément du groupe Va,

i est un nombre entier de 0 à 6,

a, b et c sont égaux à 0, 1 ou 2, g, h et p sont égaux à 0 ou à 1,

A représente des ions carbénium (R_3C^+) ou des ions ammonium quaternaire avec une fonction H acide (R_3NH^+).

5. Système catalytique sur support suivant l'une des revendications 1 à 4, dans lequel

M^3 est du bore,

A représente des sels d'ammonium quaternaire avec des fonctions H acides.

6. Système catalytique sur support suivant l'une des revendications 1 à 5, dans lequel la matière de support est, avant la mise en contact avec le composé de métal de transition et le cocatalyseur, mise à réagir avec un composé organique d'aluminium, de bore, de magnésium ou de silicium.

7. Procédé de préparation d'un système catalytique sur support suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6, dans lequel on mélange au moins un composant de support et au moins un composant de métal de transition et au moins un composant de cocatalyseur (II).

8. Procédé suivant la revendication 7, dans lequel on mélange entre eux tout d'abord le composant de métal de transition et le composant de cocatalyseur et on mélange ensuite le complexe cationique obtenu avec le composant de support.

9. Procédé de préparation d'une polyoléfine, dans lequel on polymérise une ou plusieurs oléfines en présence du système catalytique suivant l'invention suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6.

10. Utilisation du système catalytique suivant une ou plusieurs des revendications 1 à 6, pour la préparation de polyoléfines.